редактор: Курамшин Б.К.

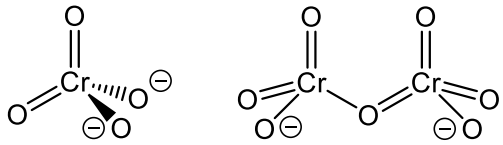
Теоретический тур
Решение и система оценивания
11 класс

Задача 1. Хроматы и не только (Курамшин Б.К.)

1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	1.10	Всего	% от общего
4	4	6	8	4	6	6	4	6	8	**56**	**9**

Хромат-ионы в силу заряда и геометрии образуют много нерастворимых в воде солей. Так, например, при взаимодействии раствора дихромата калия с нитратом бария выпадает осадок хромата (а не дихромата) бария, причем раствор над осадком даже в присутствии избытка нитрата бария остается желтым (***реакция 1***). Та же реакция при добавлении ацетата калия идет с образованием большего количества осадка хромата бария, а остаточной желтой окраски раствора не оказывается (***реакция 2***).

1.1. Изобразите структурную формулу хромат- и дихромат-ионов. Опишите словесно их геометрию.



Хромат-ион – тетраэдр.
Дихромат-ион – два тетраэдра с общей вершиной.

Структуры – по 1 баллу
Геометрия – по 1 баллу
Всего 4 балла

1.2. Запишите уравнения ***реакций 1*** и ***2***.

Уравнения реакций:
1) $Ba(NO_3)_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O \rightarrow BaCrO_4\downarrow + 2KNO_3 + H_2CrO_4$ (или с образованием $KHCrO_4$)
2) $2Ba(NO_3)_2 + K_2Cr_2O_7 + 2CH_3COOK + H_2O \rightarrow 2BaCrO_4\downarrow + 4KNO_3 + 2CH_3COOH$

По 2 балла
Всего 4 балла

Известны произведения растворимости хромата серебра ($1.1\cdot10^{-12}$) и хромата бария ($1.1\cdot10^{-10}$).

1.3. Определите, выпадает ли осадок при смешении равных объёмов насыщенных растворов хромата бария и хромата серебра. Если выпадает, то укажите, какой.

Рассчитаем растворимость хромата бария: $BaCrO_4 \rightleftarrows Ba^{2+} + CrO_4^{2-}$
$K_s = [Ba^{2+}][CrO_4^{2-}] = s^2$
$s = (K_s)^{1/2} = 1.049\cdot10^{-5}$ M
Рассчитаем растворимость хромата серебра: $Ag_2CrO_4 \rightleftarrows 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$
$K_s = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = (2s)^2s = 4s^3$
$s = (K_s/4)^{1/3} = 6.503\cdot10^{-5}$ M
При смешении равных объёмов насыщенных растворов до прохождения всех реакций концентрации ионов бария и серебра будут в 2 раза меньше, чем в насыщенных растворах, а именно:
$[Ag^+] = (2\cdot6.503\cdot10^{-5})/2 = 6.503\cdot10^{-5}$ M, $[Ba^{2+}] = 1.049\cdot10^{-5}/2 = 5.244\cdot10^{-6}$ M
А концентрация хромат-ионов – равной среднему арифметическому из концентраций в смешиваемых растворах:
$[CrO_4^{2-}] = (6.503\cdot10^{-5} + 1.049\cdot10^{-5})/2 = 3.776\cdot10^{-5}$ M

Ионные произведения хромата бария и хромата серебра в полученном растворе:
$[Ba^{2+}][CrO_4^{2-}] = 1.98\cdot10^{-10} > K_s$, осадок $BaCrO_4$ выпадает.
$[Ag^{+}]^2[CrO_4^{2-}] = 1.04\cdot10^{-15} < K_s$, осадок Ag_2CrO_4 не выпадает.

По 1 баллу за расчет растворимостей
По 2 балла за вывод о выпадании каждого осадка
Всего 6 баллов

1.4. В чистую воду поместили твердые хромат серебра и хромат бария. Каковы равновесные концентрации ионов бария, серебра и CrO_4^{2-} в растворе над смесью осадков?

Пусть концентрация хромат-ионов в растворе равна x моль/л. Тогда:

$$[Ba^{2+}] = \frac{K_{s,BaCrO_4}}{x};\quad [Ag^{+}] = \sqrt{\frac{K_{s,Ag_2CrO_4}}{x}}$$

$$2x = 2\frac{K_{s,BaCrO_4}}{x} + \sqrt{\frac{K_{s,Ag_2CrO_4}}{x}}$$

$$2x = \frac{2.2\cdot10^{-10}}{x} + \frac{1.049\cdot10^{-6}}{\sqrt{x}}$$

Решением данного уравнения является x = **$6.615\cdot10^{-5}$ М** (что очень близко к концентрации в насыщенном растворе хромата серебра – верным считается и решение, в котором для расчета концентрации хромат-ионов пренебрегают растворением хромата бария).

$$[Ba^{2+}] = \frac{K_{s,BaCrO_4}}{x} = \mathbf{1.66\cdot10^{-6}\ М}$$

$$[Ag^{+}] = \sqrt{\frac{K_{s,Ag_2CrO_4}}{x}} = \mathbf{1.29\cdot10^{-4}\ М}$$

2 балла за составленное уравнение
По 2 балла за каждую концентрацию
Всего 8 баллов

1.5. Какая масса осадка выпадает при смешении 100 мл 0.0001 М $Ba(NO_3)_2$ с 100 мл 0.0002 М K_2CrO_4?

После смешения растворов до выпадения осадка концентрации бария и хромат-ионов уменьшатся в результате разбавления раствора до 200 мл вдвое:
$[Ba^{2+}]_0 = 5\cdot10^{-5}$ М, $[CrO_4^{2-}] = 1\cdot10^{-4}$ М.
Пусть концентрация каждого из ионов в результате реакции образования осадка уменьшится на a моль/л. Тогда:

$$(5\cdot10^{-5} - a)(1\cdot10^{-4} - a) = 1.1\cdot10^{-10}$$

Решением полученного квадратного уравнения получаем $a = 4.79\cdot10^{-5}$ М.
Значит, масса выпавшего осадка составила:
$m = 4.79\cdot10^{-5}\cdot 0.2\cdot 253.3$ = **$2.43\cdot10^{-3}$ г**.

Составлено уравнение – 2 балла
Масса осадка – 2 балла
Всего 4 балла

В сильнокислой среде из растворов хроматов удается выделить три- и тетрахроматы, имеющие аналогичное хроматам и дихроматам строение.

1.6. Составьте ионные уравнения реакций образования три- и тетрахромат-ионов из дихромат-ионов в кислой среде. Укажите, как лучше получать эти соли – из концентрированных или из разбавленных растворов.

Исходя из аналогичной структуры, можно сделать вывод о том, что каждый следующий полихромат отличается от предыдущего на группу «CrO_3», соответствующую одному новому тетраэдру в цепочке из тетраэдров. Тогда формулы трихромат-иона – $Cr_3O_{10}^{2-}$, тетрахромат-иона – $Cr_4O_{13}^{2-}$.

Уравнения реакций:

$3Cr_2O_7^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows 2Cr_3O_{10}^{2-} + H_2O$

$2Cr_2O_7^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows Cr_4O_{13}^{2-} + H_2O$.

В силу обратимости стадий, по принципу Ле-Шателье, равновесие обеих реакций смещается вправо при увеличении общей концентрации хроматов в растворе, поэтому стоит получать эти соли из концентрированных растворов.

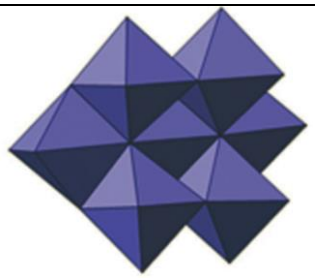
Верные формулы двух ионов – по 1 баллу
Уравнения реакций – по 1 баллу
Вывод – 2 балла
Всего 6 баллов

Молибден, аналог хрома по группе, в высшей степени окисления также образует различные анионы, имеющие, однако, совершенно иное строение.

1.7. Определите формулы (в виде $Mo_xO_y^{n-}$) молибдат-ионов, структуры которых изображены на рисунках ниже. Первая структура имеет ось симметрии 2 порядка и состоит из 8 октаэдров. В центре каждого октаэдра находится атом молибдена, в вершинах – кислород.



$Mo_8O_{26}^{4-}$



$Mo_7O_{24}^{6-}$

По 3 балла
Всего 6 баллов

1.8. Какой из двух указанных анионов образуется в более кислой среде? Ответ обоснуйте.

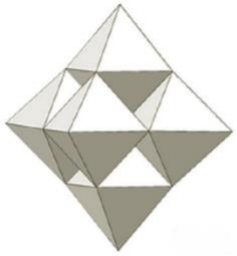
Запишем равновесие образования октомолибдата из гептамолибдата:

$8Mo_7O_{24}^{6-} + 20H^+ \rightleftarrows 7Mo_8O_{26}^{4-} + 10H_2O$.

Видно, что при увеличении кислотности раствора равновесие смещается вправо, значит, октамолибдат-ионы образуются в более кислой среде.

2 балла за объяснение
2 балла за вывод
Всего 4 балла

1.9. Еще один металл в растворах образует оксоанионы $M_xO_y^{8-}$, изображенный на рисунке. Он имеет 3 оси симметрии четвертого порядка. В этом анионе металл имеет электронную конфигурацию [Kr]. Определите металл M. Какое количество атомов кислорода в составе этого аниона являются μ_2-атомами (то есть соединяет 2 атома M)?



В анионе 6 атомов металла и 19 атомов кислорода. С учетом заряда аниона, получается, что степень окисления М равна +5. Электронную конфигурацию криптона в этой степени окисления имеет **ниобий**.

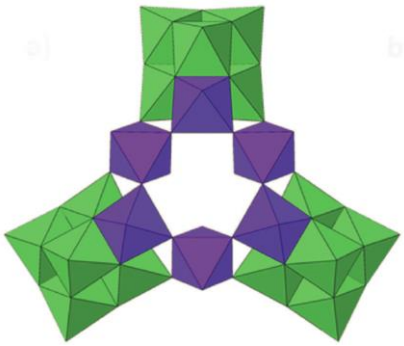
По рисунку видно, что общих для пары октаэдров вершин в структуре – **12**.

3 балла за М

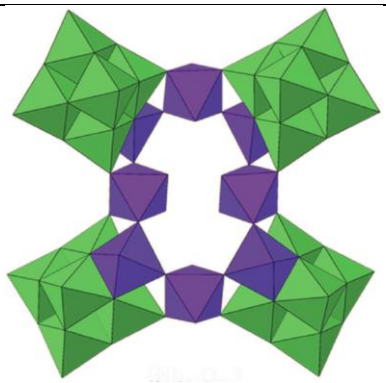
3 балла за число атомов

Всего 6 баллов

1.10. Металл М образует также крупные анионы, содержащие кроме металла только атомы кислорода и ОН-группы, изображенные на рисунке. В их основе также находятся структурные единицы, описанные в предыдущем вопросе (зеленые), соединенные дополнительными октаэдрами (фиолетовые). Заряд первого иона равен −3, второго −4. Определите их формулы.



$[Nb_{24}O_{51}(OH)_{21}]^{3-}$



$[Nb_{32}O_{68}(OH)_{28}]^{4-}$

По 4 балла

Всего 8 баллов

Задача 2. Космос не для меня! – Часть 1 (Росляков С.Н.)

2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	Всего	% от общего
2	1	3	1	6	3	2	6	**24**	**8**

Адиабатическое расширение газа — это термодинамический процесс, в ходе которого газ расширяется без обмена теплотой с окружающей средой. Адиабатическое расширение газа используют в холодильных системах, которые позволяют осуществлять охлаждения различных тел за счет совершения работы, например, в работе компрессора, где газ подвергается сжатию с высокой скоростью, что приводит к нагреванию его и дальнейшему охлаждению при расширении.

При обратимом адиабатическом расширении идеального газа начальная и конечная температуры связаны между собой некоторым соотношением $T = f(T_0,\ V_0, V)$.

2.1. Используя первый закон термодинамики, получите уравнение, связывающее начальные и текущие объём и температуру идеального газа в течение адиабатического процесса. Приведите Ваши выкладки.

$$\delta Q = dU + \delta A$$

Так как процесс адиабатический, $\delta Q = 0$. Тогда:

$$dU = -\delta A = -pdV$$

$$C_V dT = -pdV$$

$$C_V dT = -\frac{RT}{V}dV \qquad C_V \frac{dT}{T} = -R\frac{dV}{V}$$

$$\int_{T_o}^{T} C_V \frac{dT}{T} = \int_{V_0}^{V} -R\frac{dV}{V}$$

$$\frac{C_V}{R}\cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) = \ln\left(\frac{V_0}{V}\right) \qquad \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{C_V}{R}} = \frac{V_0}{V} \qquad VT^{\frac{C_V}{R}} = V_0 T_0^{\frac{C_V}{R}}$$

Полученные выражения эквивалентны

Вывод формулы – 2 балла, отсутствие выкладок – 0 баллов

Всего 2 балла

2.2. Во сколько раз отличаются конечные температуры при изобарном и адиабатическом расширении 10.00 л идеального газа с c_V = 13 Дж/(моль·K) до втрое большего объёма?

Для изобарного процесса $\frac{T}{V} = const$. Тогда $\frac{T}{V} = \frac{T_0}{V_0}$, $T_{\text{изобарный}} = \frac{V}{V_0}\cdot T_0 = \mathbf{3}T_0$

Для адиабатического процесса: $T_{\text{адиабатический}} = (\frac{V_0}{V})^{\frac{R}{C_V}}\cdot T_0 = \left(\frac{1}{3}\right)^{\frac{8.314}{13}}\cdot T_0 = \mathbf{0.5}T_0$

Таким образом $\boldsymbol{T}_{\text{изобарный}} = \mathbf{6}\boldsymbol{T}_{\text{адиабатический}}$

Выводы конечных температур для изобарного и адиабатического процесса – по 0.25 балла,

отношение – 0.5 балла.

Всего 1 балл

2.3. 0.15 моль идеального газа при температуре 500 K и 2 атм подвергли адиабатическому расширению до 15 л и 171 K. Определите число атомов в молекуле идеального газа и рассчитайте совершенную газом работу.

Рассчитаем начальный объем 0.15 моль газа при заданных условиях:

$$V_0 = \frac{nRT_0}{p_0} = \frac{0.15\cdot 0.082\cdot 500}{2} = 3.075 \text{ л}$$

$$VT^{\frac{C_V}{R}} = V_0 T_0^{\frac{C_V}{R}}$$

$$15\cdot 171^{\frac{C_V}{R}} = 3.075\cdot 500^{\frac{C_V}{R}}$$

Откуда $\frac{C_V}{R} = 1.48$, $C_V \approx \frac{3}{2}R$, таким образом, газ – **одноатомный**.

Работа, совершенная газом:

$$\delta A = pdV = -nC_V dT$$

$$A = \int_{T_1}^{T_2} -nC_V dT = nC_V(T_1 - T_2) = 0.15\cdot 1.48R\cdot(500-171) = +\mathbf{607.24} \text{ Дж}$$

Одноатомность газа – 1 балла

Совершенная газом работа – 2 балла

Всего 3 балла

Обычный домашний холодильник не подходит для космоса, так как его работа зависит от силы тяжести, используемой в компрессорной системе для распределения хладагента. Как известно, сила тяжести в условиях невесомости отсутствует.

В Центре космических полетов имени Годдарда (NASA) ведется разработка адиабатического размагничивающего холодильника (ADR) для использования в космосе. В начале 1980-х годов доктор Стивен Каслз разработал и построил демонстрационную модель холодильника, пригодную для использования на космических станциях. Адиабатическое размагничивающее охлаждение — это метод достижения сверхнизких температур вплоть до 10^{-4} K, не зависящий от гравитации.

С технической точки зрения, образец парамагнетика погружается в жидкий гелий, играющий роль теплоносителя. На этом этапе неспаренные электроны парамагнетика ориентированы случайным образом и суммарное магнитное поле равно нулю. Далее включают мощное магнитное поле и происходит упорядочение магнитных моментов. При

этом энтропия системы снижается от значения энтропии неупорядоченного парамагнетика до значения упорядоченного парамагнетика, а температура поддерживается постоянной, поскольку теплота от образца передается окружению. Затем, откачав гелий, прерывают термический контакт между образцом и холодным резервуаром, и убирают внешнее магнитное поле. Это адиабатическая стадия процесса, в ходе которой понижается температура образца, а энтропия не изменяется, хотя вещество переходит обратно из упорядоченного состояния в неупорядоченное. Цикл неупорядоченное → упорядоченное → неупорядоченное в конечном итоге приводит к понижению температуры.

2.4. Кратко объясните, почему энтропия образца на последней стадии остается постоянной.

В соответствии с неравенством Клаузиуса для обратимого процесса:

$$S_2 - S_1 = \int\limits_{1\to2} \frac{\delta Q}{T}$$

Так как последняя стадия – адиабатическая, то $\delta Q = 0$, а значит, что $S_2 - S_1 = 0$

Обоснование – 1 балл

Всего 1 балл

Согласно закону кубов Дебая, теплоемкость твердых веществ вблизи абсолютного нуля пропорциональна кубу температуры $C = a \cdot T^3$. Для образца парамагнетика мольная изобарная теплоемкость C_p при наложении сильного магнитного поля изменяется от 5,49 Дж $\cdot K^{-1} \cdot$ моль$^{-1}$ до 4,31 Дж $\cdot K^{-1} \cdot$ моль$^{-1}$ при 0,7К. Считайте образец парамагнетика идеальным кристаллом.

2.5. Выведите зависимость энтропии образца вблизи абсолютного нуля от температуры в присутствии и отсутствии сильного магнитного поля.

Известно, что $(\frac{\partial S}{\partial T})_p = \frac{C_p}{T}$

Тогда: $(\frac{\partial S}{\partial T})_p = \frac{aT^3}{T} = aT^2$

$$\int dS = \int aT^2 dT$$

$$S = \frac{aT^3}{3} + const$$

Для идеального кристалла $S(0K) = 0$, тогда

$$\boldsymbol{S(T) = \frac{aT^3}{3}}$$

В присутствии магнитного поля: $C_p = 4{,}31 = aT^3$, тогда:

$$a = \frac{4.31}{0.7^3} = 12.57 \text{ Дж} \cdot K^{-4} \cdot \text{моль}$$

Тогда в присутствии магнитного поля:

$$\boldsymbol{S(T) = \frac{12.57T^3}{3} = 4.19T^3}$$

В отсутствии магнитного поля: $\boldsymbol{S(T) = \frac{\frac{5.49}{0.7^3}\cdot T^3}{3} = \frac{16T^3}{3} = 5.33T^3}$

Вывод зависимости энтропии от температуры – 3 балла

Верные выражения зависимости энтропии в присутствии и отсутствии магнитного поля – по 1.5 балла

Всего 6 баллов

2.6. Качественно на одном графике изобразите зависимость энтропии упорядоченного и неупорядоченного состояния вещества от температуры вблизи 0 К. Отметьте на полученном графике линиями 1 цикл неупорядоченное → упорядоченное → неупорядоченное, описанный выше.

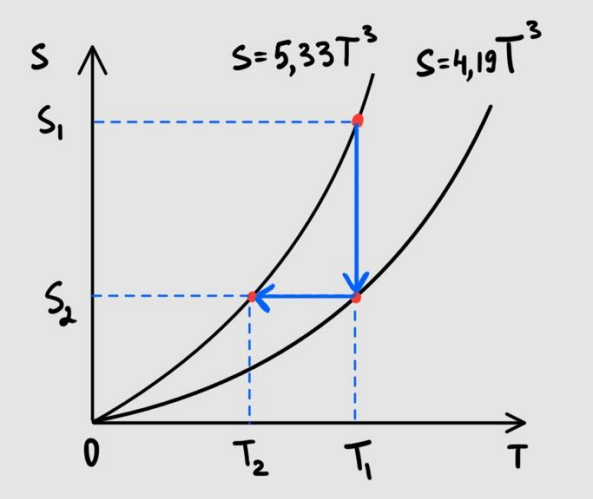


График – 3 балла
Всего 3 балла

2.7. Рассчитайте количество теплоты, выделяющееся в процессе намагничивания 1 моль образца при 0.7 K.

В процессе намагничивания 1 моль образца его энтропия изменяется от S_1 до S_2. Тогда:

$$S_1 = 5.33T^3 = 5.33 \cdot 0.7^3 = 1.83 \text{ Дж/моль}$$
$$S_2 = 4.19T^3 = 4.19 \cdot 0.7^3 = 1.44 \text{ Дж/моль}$$

Тогда выделяющаяся теплота:

$$Q_{1\to2} = (S_1 - S_2) \cdot T = (1.83 - 1.44) \cdot 0.7 = \mathbf{0.273} \text{ Дж/моль}$$

Теплота – 2 балла
Всего 2 балла

2.8. Сколько циклов работы ADR потребуется для охлаждения 1 моля образца от 0.7 K до 0.01 K? А сколько циклов нужно для охлаждения до 10^{-4} K?

В начальном состоянии $S_1 = 5.33T_0^3$. При намагничивании энтропия изменяется до $S_2 = 4.19T_0^3$. При адиабатическом размагничивании энтропия остается постоянной (S_2), но изменяется температура, причем энтропия снова описывается выражением $S = 5.33T^3$:

$$S_2 = S_3$$
$$4.19T_0^3 = 5.33T_1^3$$

Таким образом, мы понизили температуру до $T_1 = (\frac{4.19}{5.33})^{\frac{1}{3}}T_0$ после 1-го цикла адиабатического размагничивания. Нетрудно показать далее, что после 2-го цикла температура составит $T_2 = (\frac{4.19}{5.33})^{\frac{1}{3}}T_1 = (\frac{4.19}{5.33})^{\frac{2}{3}}T_0$.

Таким образом, после n-го цикла температура составит:

$$T_n = (\frac{4.19}{5.33})^{\frac{n}{3}}T_0$$
$$0.01 = (\frac{4.19}{5.33})^{\frac{n}{3}} \cdot 0.7 \quad n = 52.96$$

Таким образом, потребуется **53 цикла** для охлаждения до 0.01K.

$$10^{-4} = (\frac{4.19}{5.33})^{\frac{n}{3}} \cdot 0.7 \quad n = 110.37$$

Таким образом, потребуется **111 циклов** для охлаждения до 10^{-4}K.

Количество циклов работы ADR – по 3 балла
Всего 6 баллов

редактор: Курамшин Б.К.

Задача 3. Космос ~~не~~ для меня! – Часть 2 (Росляков С.Н., Курамшин Б.К.)

3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	Всего	% от общего
12	4	10	8	8	8	**50**	**7**

В качестве источника охлаждения в адиабатическом размагничивающем холодильнике (ADR) NASA используют соли **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**. Все парамагнитные ионы металлов в составе солей разные, однако они имеют между собой много общего:

- Все соли содержат единственный анион, причем один и тот же.
- Все соли являются кристаллогидратами, растворимыми в воде.
- Две соли изоструктурны и относятся к известному типу двойных солей; три другие соли также изоструктурны и относятся к другому известному классу двойных солей;
- Все соли содержат парамагнитный ион металла в его самой устойчивой степени окисления в кислой среде в водном растворе.
- Все соли не радиоактивны.
- Добавление щелочи к растворам солей **A-F** приводит к выпадению осадка, а для солей **A-C** выпадение осадка сопровождается выделением газа (***реакция 1***). В двух случаях осадок хорошо растворим в избытке щелочи (***реакции 2,3***), в одном случае – осадок растворяется в избытке щелочи с трудом (***реакция 4***), еще в одном случае осадок на воздухе темнеет (***реакция 5***). В двух оставшихся случаях осадок нерастворим в 1М щелочи.
- Молярная масса всех солей в расчете на один парамагнитный ион металла лежит в диапазоне от 370 до 500 г/моль.
- Раствор каждой соли при добавлении раствора хлорида бария или нитрата свинца даёт белый осадок.

Добавление раствора **C** к избытку раствора цианида калия приводит к синему раствору, содержащему четырехзарядные октаэдрические анионы (***реакция 6***); на воздухе синий раствор окисляется с образованием красного раствора (***реакция 7***). Обратное смешение реагентов и использование недостатка цианида калия ведет к образованию осадка, который в безводном состоянии содержит 22.72% калия и 20.94% углерода и содержит 2 типа парамагнитных ионов одного и того же элемента (***реакция 8***). Вещество **F** реагирует с раствором иодида калия с образованием смеси осадков (***реакция 9***), а **A** – с образованием одного осадка (***реакция 10***).

Для определения количества неспаренных электронов в металлах были измерены спиновые магнитные моменты для соответствующих солей (в расчете на 1 парамагнитный ион). Также было измерено массовое содержание воды. Данные представлены в таблице:

	A	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**
μ, мБ	6.1	3.9	6.0	8.0	4.0	1.7
$w(H_2O)$, %	44.8	27.3	27.6	19.3	43.3	24.5

3.1. Определите вещества **A-F**.

Из магнитных моментов можно рассчитать число неспаренных электронов в каждом парамагнитном ионе, содержащемся в A – F:

A – 5 e^-, B – 3 e^-, C – 5 e^-, D – 7 e^-, E – 3 e^-, F – 1 e^-.

Судя по описанию, все вещества содержат сульфат-ионы. Известные классы двойных сульфатов – квасцы и шениты. Первые содержат 12 молекул воды на

формульную единицу, вторые – только 6, поэтому видно, что A и E – вероятнее всего, квасцы, B, C, F – шениты. Квасцы при этом содержат трехзарядный катион, шениты – двухзарядный.

Итак, A содержит трехзарядный катион, содержащий 5 неспаренных электронов – это Fe^{3+}. Выделение газа при добавлении щелочи говорит о том, что однозарядный катион, содержащийся в данных квасцах – это аммоний. Проверка по массовой доле подтверждает предположение: **A – $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$**.

Двухзарядный катион, содержащий 3 неспаренных электрона – либо V^{2+}, либо Co^{2+}. Из двух вариантов аммониевых шенитов с формулой $(NH_4)_2M(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ убеждаемся, что **B – $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$**.

Двухзарядный катион, содержащий 5 неспаренных электронов – это Mn^{2+}. Проверка подтверждает, что **C – $(NH_4)_2Mn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$**.

7 неспаренных электронов не может содержать ион *d*-элемента. Из *f*-элементов конфигурацией f^7 обладают Gd^{3+} и Eu^{2+}. Для гидрата $EuSO_4$ из массовой доли воды получается дробное (3.3) число молекул воды, тогда как для трехвалентного гадолини получается гидрат **$Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ – вещество D**.

Трехзарядный катион, содержащий 3 неспаренных электрона – это Cr^{3+}. Молярная масса квасцов в расчете на 12 молекул воды для вещества E составляет $M = 12 \cdot 18/0.433 = 499.433 = 499$ г/моль, что за вычетом 1 Cr, $12H_2O$, $2SO_4$ дает 39 г/моль. **E – $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$**.

1 неспаренный электрон из двухзарядных ионов имеет Cu^{2+}. Аналогичный приведенному выше расчет для медного шенита $X_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ дает результат: **F – $K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$**.

Формула каждого вещества – по 2 балла (**12 баллов**)

Всего 12 баллов

3.2. Назовите оба структурных типа двойных солей, к которым относятся две и три из 6 солей, соответственно.

Шениты (соли Туттона) и квасцы.

По 2 балла

Всего 4 балла

3.3. Запишите уравнения ***реакций 1 – 10*** (происходящие в растворе реакции запишите только в ионном виде).

Уравнения реакций:

1) $NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O$;

2 или 3) $Cr(OH)_3 + 3OH^- \rightarrow [Cr(OH)_6]^{3-}$;

3 или 2) $Co(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow [Co(OH)_4]^{2-}$;

4) $Cu(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow [Cu(OH)_4]^{2-}$;

5) $2Mn(OH)_2 + O_2 \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$;

6) $Mn^{2+} + 6CN^- \rightarrow [Mn(CN)_6]^{4-}$;

7) $4[Mn(CN)_6]^{4-} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4[Mn(CN)_6]^{3-} + 4OH^-$;

8) $2K^+ + 2Mn^{2+} + 6CN^- \rightarrow K_2Mn[Mn(CN)_6]$;

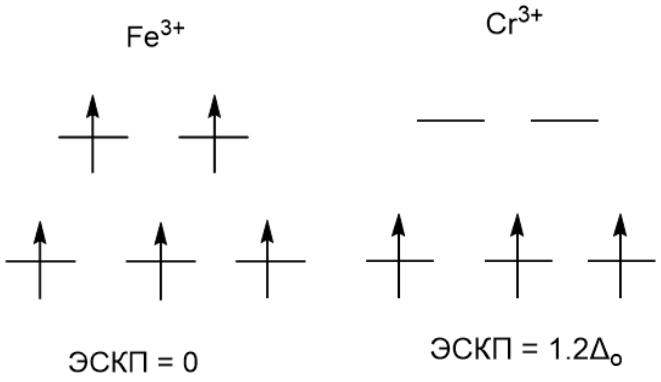
9) $2Cu^{2+} + 4I^- \rightarrow 2CuI + I_2$;

10) $2Fe^{3+} + 2I^- \rightarrow 2Fe^{2+} + I_2$.

10 уравнений реакций по 1 баллу

Всего 10 баллов

3.4. Изобразите расщепление орбиталей для парамагнитных ионов в составе солей **A** и **E**, заполните орбитали электронами и рассчитайте энергию стабилизации кристаллического поля (ЭСКП).



По 2 балла за схемы заполнения орбиталей
По 2 балла за значения ЭСКП
Всего 8 баллов

Осаждение смеси ацетилацетонатов катионов, содержащихся в **A** и **D**, с последующим обжигом (***реакции 11***, ***12***) дает в зависимости условий вещества **1** (*w*(O) = 18.38%) или **2** (*w*(O) = 20.36%). Подобные вещества также изучаются как перспективные магнитные материалы.

3.5. Определите формулы **1** и **2**. Запишите ***реакции 11*** и ***12*** их синтеза.

Судя по способу получения, 1 и 2 – это двойные оксиды. Их общую формулу можно записать как $Gd_2O_3 \cdot xFe_2O_3$. Из массовой доли кислорода для 1 вычисляем $x = 1$, а для 2 – $x = 1.67$. Тогда состав 1: $Gd_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, то есть **1 – $GdFeO_3$**.

2: $3Gd_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$, то есть **2 – $Gd_3Fe_5O_{12}$**.

Уравнения реакций:

11) $Gd(C_5H_7O_2)_3 + Fe(C_5H_7O_2)_3 + 42O_2 \rightarrow GdFeO_3 + 30CO_2 + 21H_2O$;

12) $3Gd(C_5H_7O_2)_3 + 5Fe(C_5H_7O_2)_3 + 168O_2 \rightarrow Gd_3Fe_5O_{12} + 120CO_2 + 84H_2O$.

По 2 балла за формулы 1 и 2
По 2 балла за уравнения реакций
Всего 8 баллов

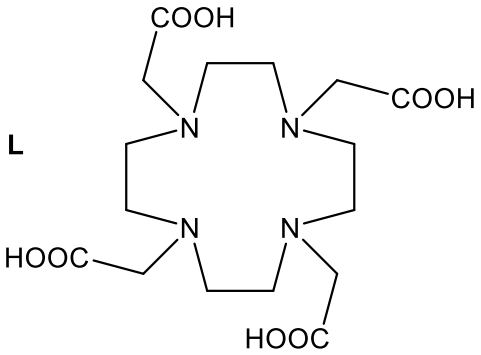
Одно из основных применений соединения катиона, содержащегося в **D**, находят в виде таких комплексов, как однозарядный анион **3**. Его получают прямым взаимодействием лиганда **L** (47.52% углерода, 6.98% водорода, 13.85% азота по массе) с катионами, содержащимися в **D**, при подходящем pH в соотношении 1:1. В ^{1}H-ЯМР спектре **L** в $CDCl_3$ – 3 сигнала (4H, с, 2.5 м.д.; 2H, с 3.3 м.д.; 1H, с, 13 м.д.), последний сигнал пропадает из спектра при снятии его в D_2O.

3.6. Изобразите структурную формулу **L** и **3**. Где применяются подобные вещества?

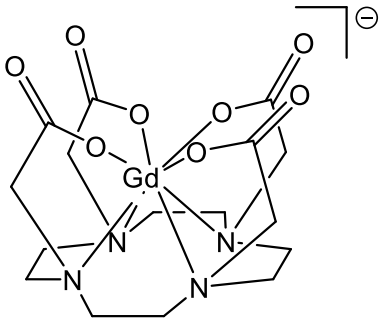
Из массового состава, предположив, что последний элемент, содержащийся в L – кислород, получаем простейшую формулу: $C_4H_7NO_2$. Видно, что 1 атом водорода соответствует карбоксильной группе. С учетом того, что комплекс гадолиния с L в соотношении 1:1 имеет заряд −1, L должен содержать 4 карбоксильные группы. Исходя из данных ЯМР и необходимости увеличить брутто-формулу L вчетверо, состав L можно записать как $(CH_2CH_2NCH_2COOH)_4$, что соответствует структуре известного макроциклического лиганда (DOTA). Структура аниона 3 – комплексный анион с КЧ = 8.

редактор: Курамшин Б.К.

L



3



Подобные вещества применяются как контрастные агенты для МРТ.

Структура L и 3 – по 3 балла

Применение – 2 балла

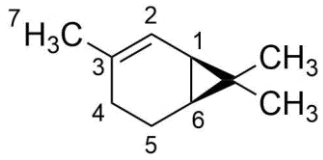
Всего 8 баллов

Задача 4. Синтетическая головоломка (Перов Н.В.)

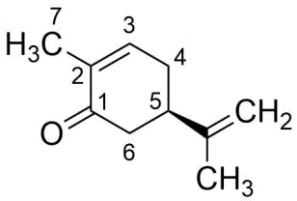
4.1	4.2	4.3.1	4.3.2	4.3.3	4.4	Всего	% от общего
1	12	6	2	6	15	**42**	**7**

Полный синтез сложных терпеноидов во многих случаях начинают с доступных простых представителей данного класса соединений. Правильно подобрать исходное вещество можно по схожести структур с целевым продуктом. Зачастую, удается не только заранее ввести хиральные центры с определенной конфигурацией, но и управлять стереохимией новых центров.

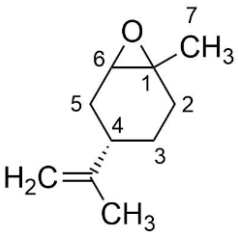
Представленные ниже вещества использовали как исходники для синтеза сложных структур:



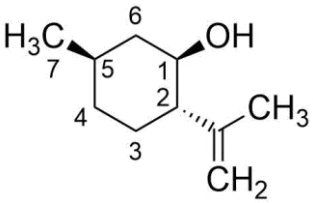
(−)-carene



(−)-carvone



(*S*)-lemonene oxide



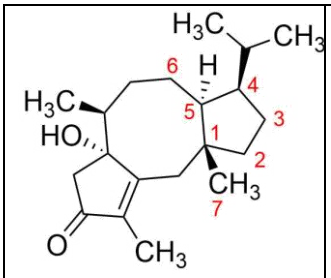
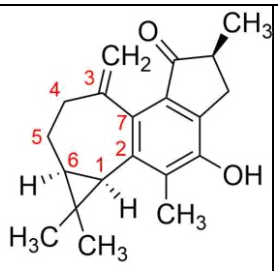
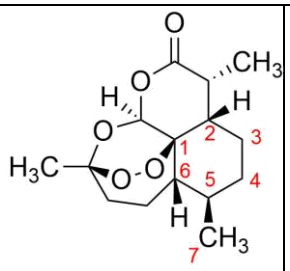
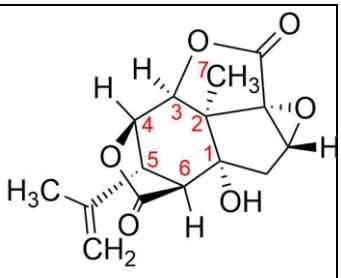
isopulegol

4.1. Что означает приставка «(−)-» в названиях первых двух терпеноидов?

Данные изомеры вращают плоскость поляризации плоско поляризованного света (ППППРС) против часовой стрелки.

1 балл

4.2. Ниже представлены четыре синтезированных соединения. Соотнесите их с исходными. В поле под соответствующим соединением впишите название исходника (например «(-)-carvone»). Пронумеруйте атомы углерода исходников в составе синтезированных соединений согласно приведенным выше числам. *Все пронумерованные атомы исходников вошли в состав финальных соединений.*

			
(S)-lemonene oxide	**(-)-carene**	**isopulegol**	**(-)-carvone**

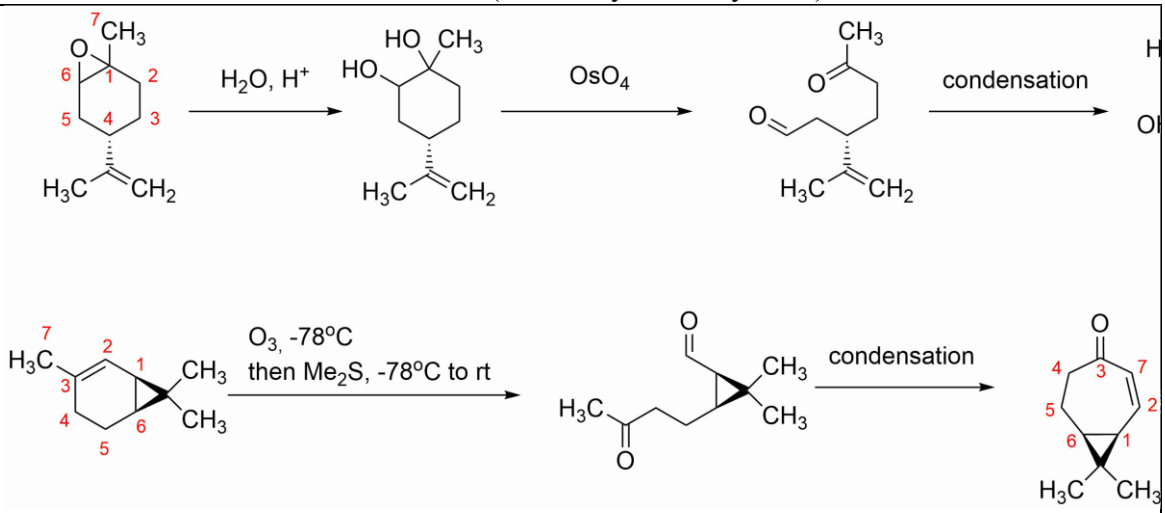
Соотнесение – по 1 баллу

Нумерация – по 2 балла; ошибка в одном-двух атомах – 1 балл; ошибка более чем в двух атомах – 0 баллов

Всего за п. 2 – 12 баллов

Только в двух из рассмотренных выше случаев происходило изменение размера цикла, содержащегося в исходнике. Эти изменения происходили на первых стадиях синтеза и в обоих случаях был использован схожий подход. На последней стадии формирования этих измененных углеродных остовов были использованы модификации кротоновой конденсации.

4.3.1. Предложите схему (реагенты и структуры продуктов реакций) преобразования исходников в этих двух случаях. Постарайтесь использовать 2-3 стадии. Реагенты для проведения конденсации не оцениваются (см. следующие пункты).

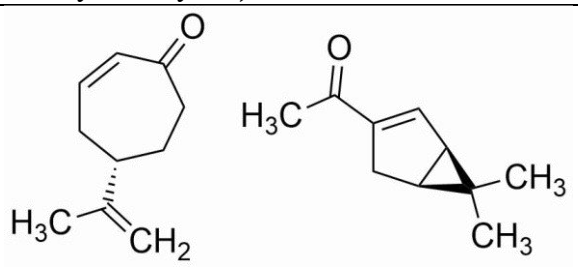


Последовательность 2-4 реакций, приводящих к нужным продуктам (с точностью до функциональных групп) – по 3 балла

Реагенты для конденсации не оцениваются

Всего за п. 3.1 – 6 баллов

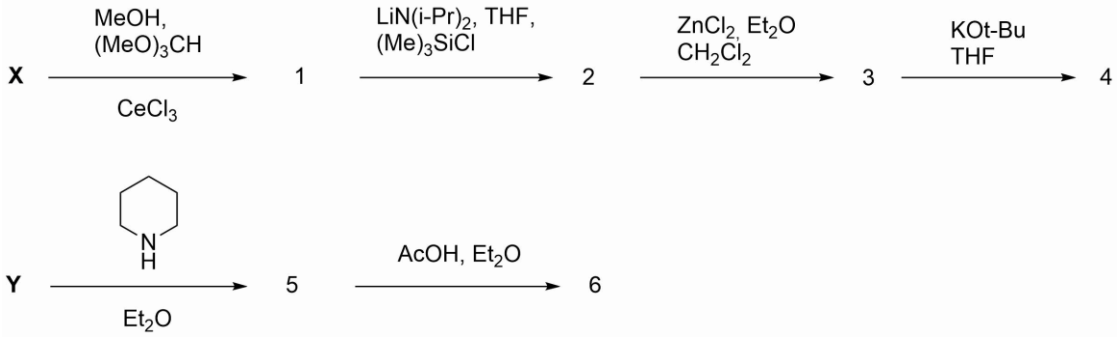
4.3.2. В основных условиях внутримолекулярная кротоновая конденсация может привести к образованию различных продуктов. Какие изомерные соединения могли бы образоваться в основных условиях в результате кротоновой конденсации в обоих случаях (см. предыдущий пункт)?

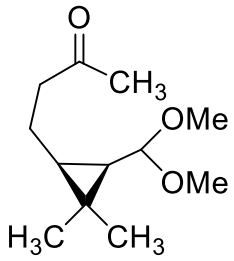
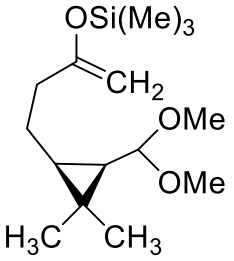
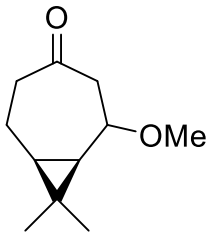
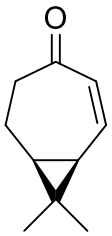
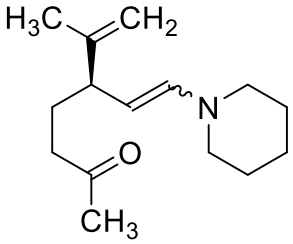
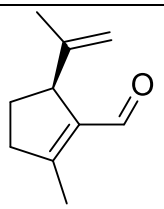


Структуры побочных продуктов – по 1 баллу

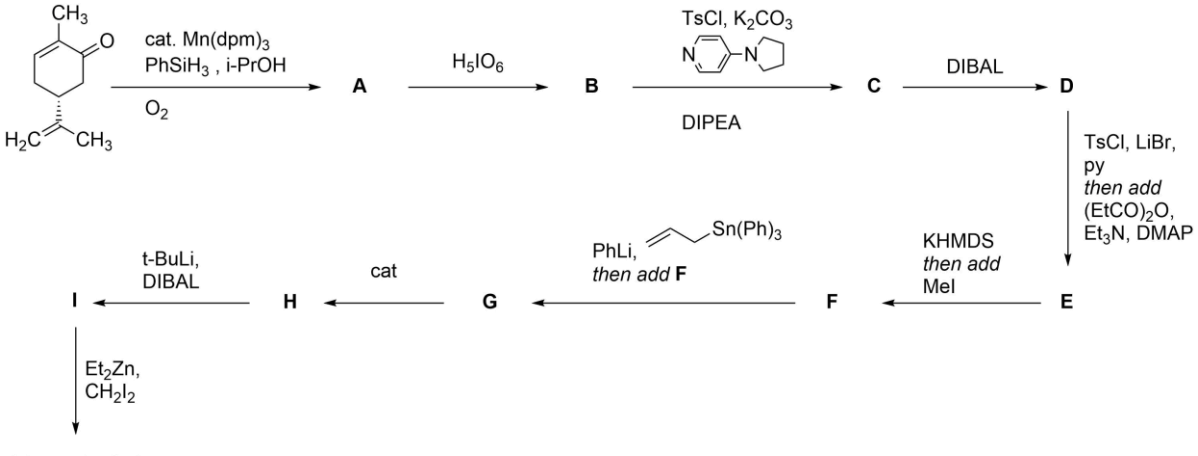
Всего за п. 3.2 – 2 балла

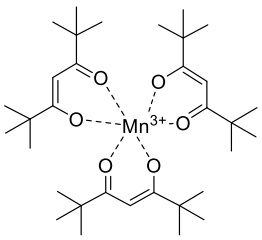
4.3.3. Для решения этой синтетической проблемы в обоих случаях были использованы концептуально схожие подходы, основавшиеся на различной реакционной способности карбонильных групп. Ниже приведены схемы проведения направленной конденсации для обоих рассматриваемых случаев. Изобразите структурные формулы соединений **1-3, 5**. Соединения **X** и **Y, 4** и **6** были изображены Вами в ответе на вопрос **4.3.1**.



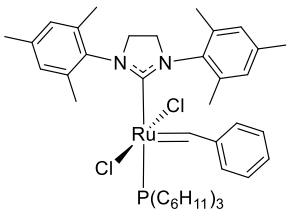
		
1	2	3
		
4 (оценивалось в п. 3.1)	5	6 (оценивалось в п. 3.1)
Структуры соединений 1-3, 5 – по 1.5 балла Всего за п. 3.3 – 6 баллов		

В 2011 году был осуществлен первый полный синтез сесквитерпена (+)-омфадиола, выделенного из грибка *Clavicorna pyxidata*. Это вещество обладает биологическим действием и сложной структурой, основой которой является 5,7,3-сопряженная циклическая система. Ниже приведена схема синтеза:

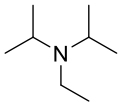




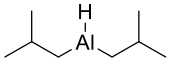
Mn(dpm)3



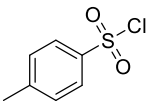
cat



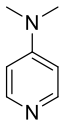
DIPEA



DIBAL



TsCl

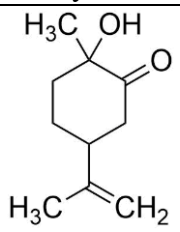
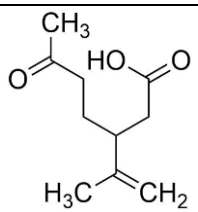
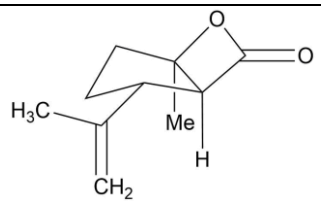
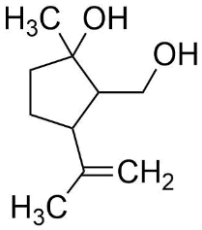
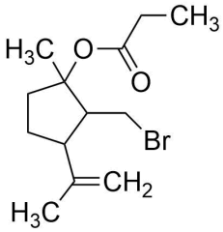
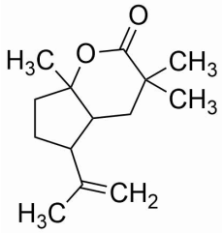


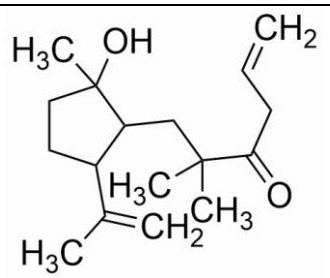
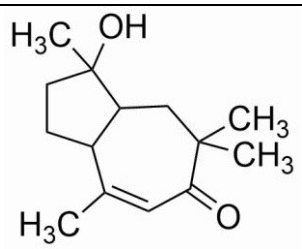
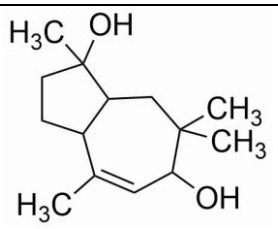
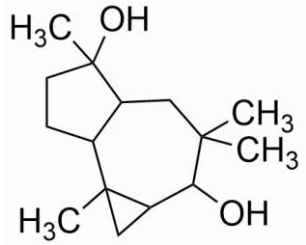
DMAP

Дополнительно известно, что:

- соединение **B** содержит 10 атомов углерода;
- на одной из элементарных стадий получения **C** происходит нуклеофильное присоединение;
- соединение **C** бициклическое.

4.4. Изобразите структурные формулы веществ **A-I, (+)-omphadiol**. Стереохимия оцениваться не будет.

		
A	**B**	**C**
		
D	**E**	**F**

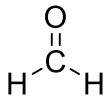
		
G	**H**	**I**
	**Структуры A-I, (+)-omphadiol – по 1.5 балла** **Всего за п. 3 – 15 баллов**	
(+)-omphadiol		

Задача 5. Королевская реакция (Перов Н.В.)

5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6.1	5.6.2	5.6.3	5.7	5.8	Всего	% от общего
2	2	15	5	4	2	5	3	4	6	**48**	**8**

Газ **A** имеет резкий характерный запах и имеет большое значение для химической промышленности. Благодаря своему строению он находит применение в производстве полимеров и органическом синтезе. Само вещество используется в основном как консервант (Е240) и для дезинфекции в медицине. Из-за своей высокой реакционной способности **A** полимеризуется в водных растворах. Высокомолекулярная форма полимера- **POM** (англ.), обладает хорошими свойствами, устойчива и легко поддается обработке. В лаборатории доступен в виде водного раствора с добавлением метанола, который предотвращает полимеризацию. Иногда, впрочем, добавление метанола не требуется. Плотность газообразного **A** близка к плотности воздуха.

5.1. Назовите газ **A** и изобразите его структурную формулу. Расшифруйте аббревиатуру в названии полимера- **POM**.

Формальдегид - , **POM**- **P**oly**O**xy**M**ethylene или полиоксиметилен.

Название А – 0.5 балла
Структура А – 0.5 балла
Расшифровка аббревиатуры – 1 балл
Всего за п. 1 - 2 балла

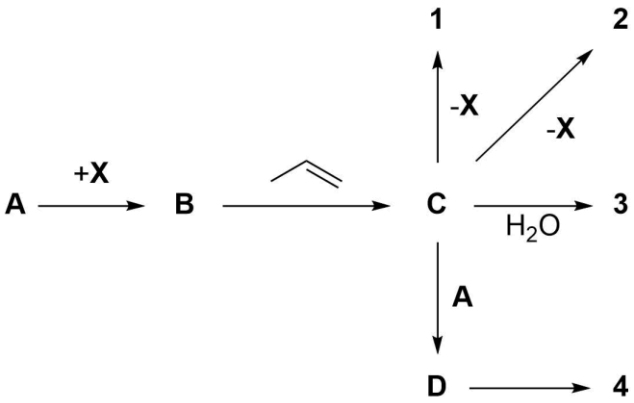
5.2. В каких случаях при растворении произведенного формальдегида в воде добавление метанола для стабилизации не требуется?

Формальдегид получают путем окисления метанола кислородом воздуха при атмосферном давлении над серебряным катализатором. Таким образом, непрореагировавший метанол может присутствовать в полученном формальдегиде и стабилизировать раствор.

Указание на то, что метанол- исходное вещество в синтезе – 2 балла

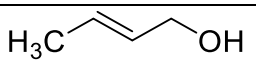
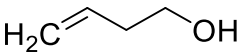
Всего за п. 2 – 2 балла

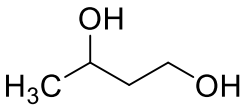
В присутствии катализаторов **A** может взаимодействовать с алкенами, причем в зависимости от условий возможно образование разных продуктов. Ниже приведена схема реакции **A** с пропеном.

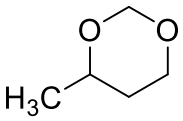


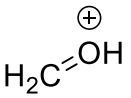
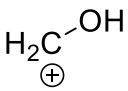
На схеме: **1-4** – продукты реакции; **X, B, B', C, D, D'**- катионы.

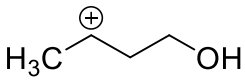
5.3. Изобразите структуры **1-2 (*порядок не важен*), 3-4, B-D**. **X** - частица, фигурирующая в подавляющем большинстве механизмов органических реакций, хотя ее письменное обозначение очень далеко от реальной структуры. Запишите обычное для **X** обозначение.

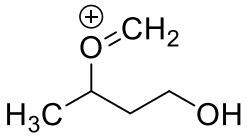
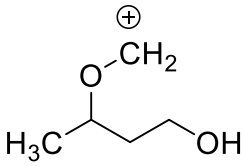
1 и **2** -  и  (порядок не важен)

3 - 

4 - 

B -  или 

C - 

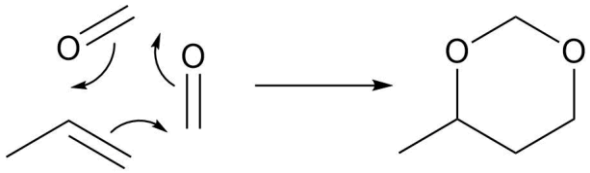
D -  или 

X – H^+

Структуры соединений 1-4 – по 2 балла
Структуры соединений B-D – по 1 баллу
Обозначение X – 1 балл
Всего за п. 3 – 12 баллов

Химик-олимпиадник Рашит предложил красивый одностадийный механизм образования 4 из двух молекул **A** и пропена.

5.4. Изобразите предложенный механизм. Почему протекание реакции по такому механизму маловероятно?



Сближение трех молекул в пространстве, а также их определенная ориентация- крайне маловероятное событие. Поэтому такая реакция будет идти медленнее.

Механизм реакции – 3 балла

Объяснение низкой скорости такой реакции – 2 балла

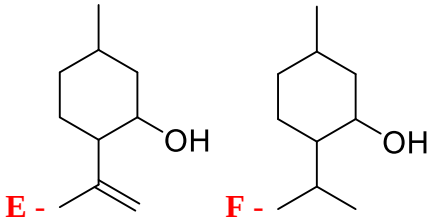
Всего за п. 4 – 5 баллов

Внутримолекулярный вариант превращения аналогичного образованию 1 или 2 можно использовать для получения ментола из цитронеллаля по схеме ниже.



F – ментол.

5.5. Изобразите структуры **E** и **F** без учета стереохимии.

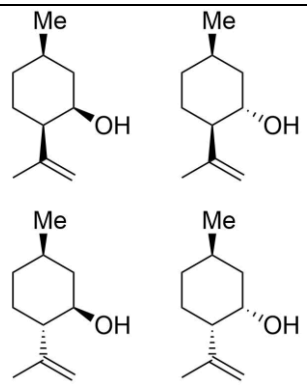


Структуры соединений E и F – по 2 балла

Всего за п. 5 – 4 балла

5.6. Диастереоселективность реакции образования **E** можно объяснить стерическими факторами, которые направляют элементарный акт реакции, в котором образуется связь C−C. Чтобы определить стереохимию **E** Вам предлагается проделать следующие шаги:

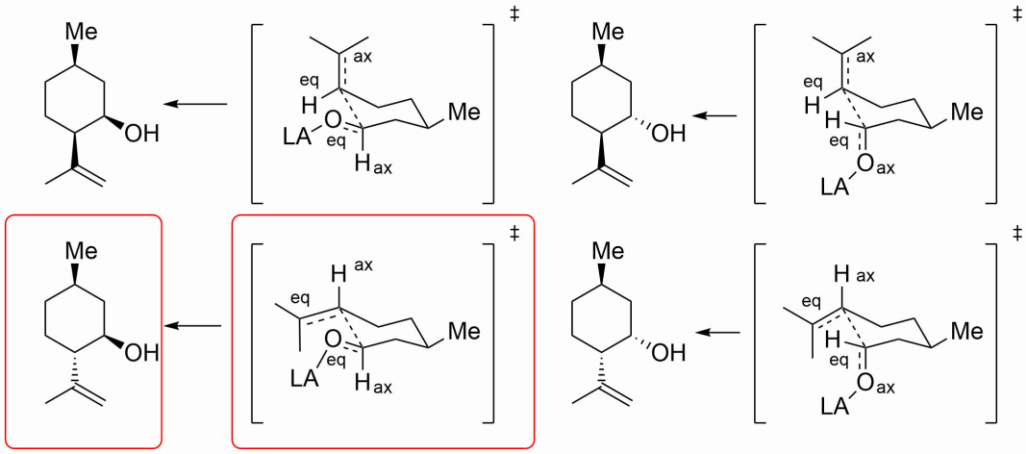
5.6.1. Изобразите все возможные изомеры **E**, которые могли образоваться при реакции.



Изомеры E – по 0.5 балла, за неправильные изомеры – штраф по 0.5 балла, но не ниже нуля баллов за задачу.

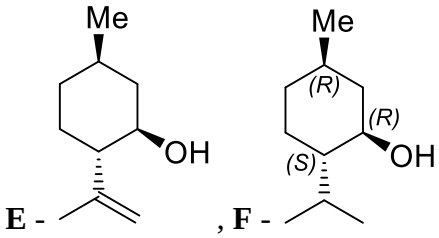
Всего за п. 6.1 – 2 балла

5.6.2. Предполагая, что реакция протекает через шестичленное циклическое переходное состояние, изобразите переходные состояния, которые ведут к каждому из изомеров. Обведите переходное состояние, имеющее наименьшую энергию.



Переходные состояния – по 1 баллу
Выбор переходного состояния с наименьшей энергией – 1 балл
Всего за п. 6.2 – 5 баллов

5.6.3. Изобразите преимущественно образующийся изомер **E** и **F**. Укажите конфигурации хиральных центров в **F** по (*R*,*S*)-номенклатуре.



E - , **F** -

P.S. Исследования диастереоселективности реакции других изомеров цитронеллаля и его аналогов показывают, что такая модель не объясняет селективность реакции. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820206-7.00052-4

Структура преимущественно образующегося изомера E – 1 балл
Структура преимущественно образующегося F – 0.5 балла
Определение конфигурации центров – по 0.5 балла за центр
Всего за п. 6.3 – 3 балла

В общем случае, термодинамические и кинетические параметры реакции не зависят друг от друга, хотя бывают и исключения. В приведенном выше примере, предположив связь стабильности продукта и соответствующего ему переходного состояния, возможно на основании термодинамического подхода определить и кинетические особенности реакции. В этом случае термодинамика и кинетика предсказывают один и тот же продукт.

5.7. Приведите примеры случаев (химические реакции, физикохимические явления или параметры), когда сделанные на основе термодинамики выводы можно распространить и на кинетические аспекты и когда такие параллели приводят к неправильным результатам.

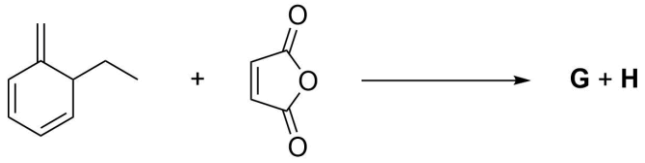
1. Соотношеня Гаммета, корреляции основность-нуклеофильность, теория Маркуса (см. задачи прошлых лет).

2. Зачастую продукты кинетического и термодинамического контроля реакций различны (бромирование бутадиена, депротонирование ассиметричных кетонов и так далее).

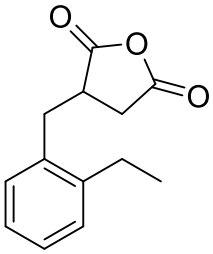
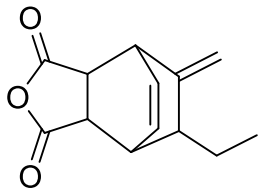
Примеры различных закономерностей – по 2 балла за 1 правильный пример для каждой категории
Всего за п. 7 – 4 балла

редактор: Курамшин Б.К.

Образование **E** можно считать вариантом еновой реакции. Триен, изображенный ниже, может при взаимодействии с малеиновым ангидридом при нагревании давать два продукта- **G** и **H**. **G** образуется в результате еновой реакции и присутствует в смеси продуктов в большем количестве.



5.8. Изобразите структуры **G** и **H**. Как можно объяснить преимущественное образование **G**?

G -  **H -** 

В **G** присутствует ароматический фрагмент, что объясняет его относительную стабильность.

Структуры соединений G и H – по 2 балла
Объяснение большей стабильности G – 2 балла
Всего за п. 8 – 6 баллов

Задача 6. Растворимость хлора (Болматенков Д.Н.)

6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	Всего	% от общего
5	2	4	8	4	6	**29**	**8**

Газообразный хлор незначительно растворим в воде. В кислых и нейтральных средах основным равновесием, описывающим растворимость хлора, является реакция 1:

(1) $H_2O + Cl_{2(г)} = H^+ + Cl^- + HClO$

Побочным равновесием является диссоциация хлорноватистой кислоты:

(2) $HClO = H^+ + ClO^-$

Известно, что при pH = 0 и 298 K $E°(HClO/Cl_2)$ = 1.61 В, $E°(Cl_2/Cl^-)$ = 1.36 В, $pK_a(HClO)$ = 7.50, pK_w = 14.00.

6.1. Рассчитайте константу равновесия реакции 1, общую растворимость хлора в воде (в г/л) при равновесном давлении газообразного хлора 1 бар, а также pH раствора в этих условиях.

Для реакции 1 $\Delta_r G° = -F(E°_{Cl_2/2Cl^-} - E°_{2HClO/Cl_2}) = -96485\cdot(1.36 - 1.61) = 24120$ Дж/моль.

$$K_1 = \exp(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}) = \exp(-\frac{24120}{8.314\cdot 298}) = 5.92\cdot 10^{-5}$$

В результате протекания реакции 1 среда закисляется, поэтому диссоциация HClO по реакции 2 подавлена. Тогда концентрации HClO, протонов и хлорид-ионов совпадают.

$$K_1 = \frac{[H^+][Cl^-][HClO]}{P(Cl_2)} = \frac{s^3}{1}$$

$$s = \sqrt[3]{K_1} = \sqrt[3]{5.92 \cdot 10^{-5}} = 0.0390 \text{ моль л}^{-1} = 2.77 \text{ г л}^{-1}$$

$$pH = -\lg[0.0390] = 1.41$$

2 балла за константу равновесия

2 балла за растворимость

1 балл за pH

Всего 5 баллов

В действительности подобный расчёт сильно недооценивает растворимость хлора, поскольку в растворе существует и молекулярная форма хлора, то есть реализуется ещё одно равновесие 3:

(3) $Cl_{2(г)} \rightleftarrows Cl_{2(р\text{-}р)}$

Известно, что при парциальном давлении хлора 1 бар его фактическая растворимость равна 6.50 г/л.

6.2. Рассчитайте константу равновесия реакции 3.

$$s(Cl_{2(общ)}) = s(Cl_{2(мол)}) + s(Cl_{2(дисс)}) = \frac{6.50}{71} = 0.0916 \text{ M}$$

$$s(Cl_{2(мол)}) = s(Cl_{2(общ)}) - s(Cl_{2(дисс)}) = 0.0916 - 0.0390 = 0.0526 \text{ M}$$

$$K_3 = \frac{[Cl_{2(р-р)}]}{P(Cl_2)} = \frac{0.0526}{1} = 0.0526$$

2 балла

Растворимость хлора в чистой воде исследовалась при другой температуре 10 °C как функция давления. Были получены следующие экспериментальные данные:

$P(Cl_2)$ / бар	0.05	0.1	0.2	?	0.8
$s(Cl_2)$ / г/л	1.13	?	2.77	5.64	8.35

Оказалось, что данные из таблицы могут быть линеаризованы, причём свободный член полученной линейной зависимости будет соответствовать константе равновесия реакции 3.

6.3. Укажите, в каких координатах зависимость между указанными величинами будет линейной.

Для растворимости s в М (моль $л^{-1}$), которая может быть получена делением растворимости из таблицы на молярную массу хлора, имеем:

$$s(Cl_{2(общ)}) = s(Cl_{2(мол)}) + s(Cl_{2(дисс)}) = [Cl_{2(р-р)}] + [Cl^-]$$

$$s(Cl_{2(общ)}) = K_3 \cdot P(Cl_2) + \sqrt[3]{K_1 \cdot P(Cl_2)}$$

$$\frac{s(Cl_{2(общ)})}{P(Cl_2)} = K_3 + \sqrt[3]{K_1} \cdot (P(Cl_2))^{-2/3}$$

4 балла за координаты

6.4. Определите константы равновесия реакций 1 и 3 при 10 °C и заполните в таблице места, отмеченные знаком вопроса.

Расчёт по любой паре точек или по трём точкам методом МНК в указанных линейных координатах даёт линию y = 0.0276x + 0.1147, откуда $K_3 = 0.1147$, $K_1 = (0.0276)^3 = 2.03 \cdot 10^{-5}$.

Расчёт с использованием полученной зависимости даёт для P = 0.1 бар растворимость 1.72 г/л, а растворимости 5.64 г/л будет соответствовать давление 0.5 бар.

По 2 балла за константы равновесия
По 2 балла за заполненные пропуски
Всего 8 баллов

6.5. Вычислите энтальпию растворения хлора в воде по реакции 3.

$$\Delta_r H^\circ(3) = \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2}\ln\left(\frac{K_3(T_1)}{K_3(T_2)}\right) = \frac{8.314 \cdot 298 \cdot 283}{298 - 283}\ln\left(\frac{0.0526}{0.1147}\right) = -36.4 \text{ кДж моль}^{-1}$$

4 балла

В щелочных средах основной реакцией, отражающей равновесие между газом и раствором, является реакция 4:

(4) $3Cl_{2(г)} + 6OH^- \rightleftarrows 5Cl^- + ClO_3^- + 3H_2O$

Известно, что константа равновесия этой реакции при 298 K равна $1.136 \cdot 10^{75}$.

6.6. Рассчитайте стандартные электродные потенциалы полуреакций превращения ClO_3^- в Cl^- и $Cl_{2(г)}$ при pH = 14.00.

$$\Delta_r G^\circ(4) = -RT\ln K_4 = -8.314 \cdot 298 \cdot \ln(1.136 \cdot 10^{75}) = -428.2 \text{ кДж моль}^{-1}$$

$$E^\circ(4) = -\frac{\Delta_r G^\circ(4)}{5F} = \frac{484200}{5 \cdot 96485} = 0.89 \text{ В}$$

$$E^\circ(4) = E^\circ_{Cl_2/2Cl^-} - E^\circ_{ClO_3^-/Cl_2}$$

$$E^\circ_{ClO_3^-/Cl_2} = E^\circ_{Cl_2/2Cl^-} - E^\circ(4) = 1.36 - 0.89 = 0.47 \text{ В}$$

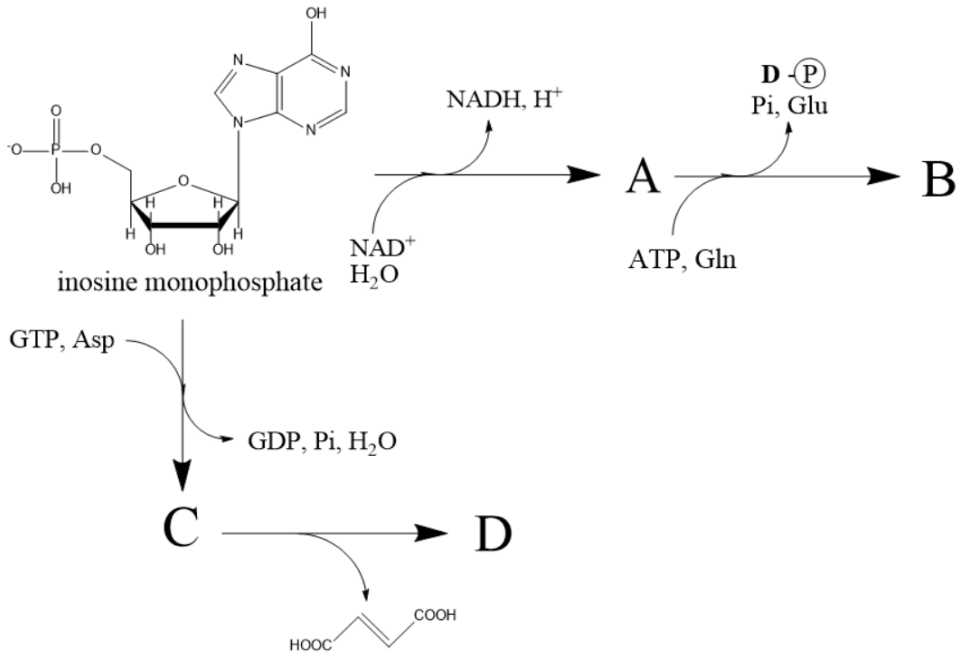
$$E^\circ_{ClO_3^-/Cl^-} = \frac{5E^\circ_{ClO_3^-/Cl_2} + E^\circ_{Cl_2/2Cl^-}}{6} = \frac{0.47 \cdot 5 + 1.36}{6} = 0.62 \text{ В}$$

6 баллов

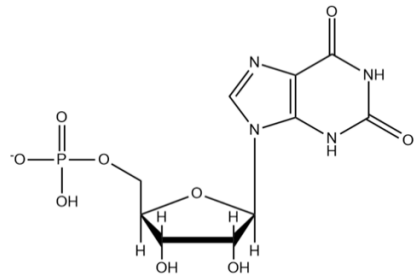
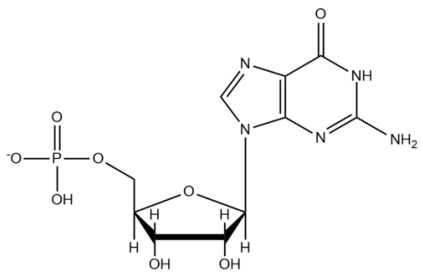
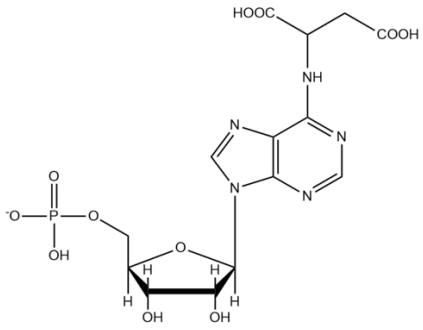
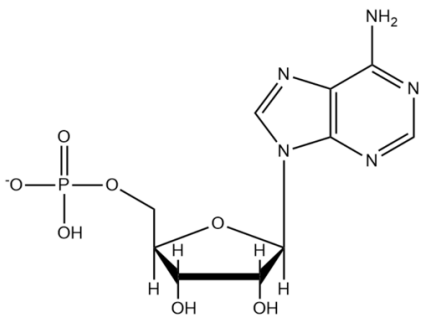
Задача 7. Биохимическая интуиция (Росляков С.Н.)

7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	Всего	% от общего
4	1	1	4	6	**16**	**8**

Инозинмонофосфат играет важную роль в метаболизме, в виде солей используется как пищевая добавка Е630. Рассмотрим следующие схемы биосинтеза, в которых инозинмонофосфат является предшественником важнейших соединений. Данные превращения протекают во всех клетках нашего организма, преимущественно в печени.



7.1. Определите структурные формулы веществ **A**-**D**.

 **A**	 **B**
 **C**	 **D**
Структурные формулы веществ A-D по 1 баллу **Всего 4 балла**	

7.2. Для чего на стадиях образования веществ **B** и **C** участвуют ATP и GTP соответственно?

Разрыв макроэргических связей (в которых организм запасает энергию) сопровождает многие трудно осуществимые с энергетической точки зрения процессы. Таким образом, реакции гидролиза фосфоангидридной связи в ATP и GTP являются донорами энергии для сопряженного процесса.

Объяснение – 1 балл
Всего 1 балл

7.3. Назовите вещества **B** и **D**.

B – Гуанозинмонофосфат (GMP/ГМФ)
D – Аденозинмонофосфат (AMP/АМФ)

Названия веществ B и D по 0.5 балла
Всего 1 балл

Кинетику большинства ферментативных реакций принято описывать уравнением Михаэлис – Ментен. Для простейшей схемы ферментативной реакции уравнение имеет вид:

$$E+S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_2} E+P$$

$$r = \frac{k_2[E]_0[S]}{\frac{k_{-1}+k_2}{k_1}+[S]} = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M+[S]} = \frac{r_{max}[S]}{K_M+[S]}$$

Основные этапы вывода уравнения Михаэлис-Ментен включают:

·Принцип квазистационарности по фермент-субстратному комплексу (ES).

·Выражение необходимых для получения уравнения для скорости образования продукта P концентраций через общую концентрацию фермента $[E]_0$, используя материальный баланс (сумма концентраций всех форм фермента равна общей концентрации).

Если в простейшую схему двухстадийной ферментативной реакции вмешиваются различные типы обратимого ингибирования, уравнение Михаэлис-Ментен имеет свойство изменять свой вид. При конкурентном ингибировании (когда в кинетической схеме появляется квазиравновесная стадия образования комплекса фермента с ингибитором) оно принимает вид:

$$r = \frac{r_{max}[S]}{\alpha_1 K_M+[S]}$$

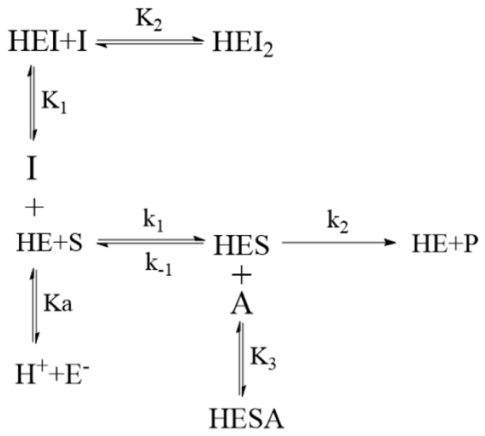
При бесконкурентном (когда в кинетической схеме появляется квазиравновесная стадия образования комплекса фермент-субстратного комплекса с ингибитором):

$$r = \frac{\frac{r_{max}}{\alpha_2}[S]}{\frac{K_M}{\alpha_2}+[S]}$$

Когда в схему включается два и более ингибиторов различного типа, уравнение принимает вид:

$$r = \frac{\frac{r_{max}}{\alpha_2}[S]}{\frac{\alpha_1 K_M}{\alpha_2}+[S]}$$

7.4. Рассмотрим схему реакции, катализируемой ферментом, активная форма которого – протонированная. На фермент оказывают влияние два ингибитора – конкурентного и бесконкурентного типа. Выведите уравнение Михаэлис-Ментен, учитывая кислотно-основное равновесие и равновесия форм фермента с ингибиторами. Определите коэффициенты α_1 и α_2. Не забудьте о том, что константы равновесия в биохимии относятся к процессам диссоциации.



Используем постулаты вывода уравнения Михаэлис – Ментен.

Принцип квазистационарности по фермент-субстратному комплексу:

$$\frac{d[HES]}{dt} = k_1[HE][S] - k_{-1}[HES] - k_2[HES] = 0$$

Общая концентрация фермента $[HE]_0$:

$$[HE]_0 = [E^-] + [HE] + [HEI] + [HEI_2] + [HES] + [HESA]$$

Далее, необходимо использовать полученные уравнения и константы равновесия для получения выражения скорости ферментативной реакции:

$$\begin{cases} [HE]_0 = \dfrac{K_a[HE]}{[H^+]} + [HE] + \dfrac{[HE][I]}{K_1} + \dfrac{[HE][I]^2}{K_1K_2} + [HES] + \dfrac{[HES][A]}{K_3} \\ k_1[HE][S] = [HES] \cdot (k_{-1} + k_2) \end{cases}$$

$$\begin{cases} [HE]_0 = \dfrac{[HES] \cdot (k_{-1} + k_2)}{k_1[S]} \cdot (\dfrac{K_a}{[H^+]} + 1 + \dfrac{[I]}{K_1} + \dfrac{[I]^2}{K_1K_2}) + [HES] \cdot (1 + \dfrac{[A]}{K_3}) \\ [HE] = \dfrac{[HES] \cdot (k_{-1} + k_2)}{k_1[S]} \end{cases}$$

Откуда мы получаем:

$$[HES] = \frac{[S][HE]_0}{\dfrac{(k_{-1} + k_2)}{k_1} \cdot \left(\dfrac{K_a}{[H^+]} + 1 + \dfrac{[I]}{K_1} + \dfrac{[I]^2}{K_1K_2}\right) + [S] \cdot (1 + \dfrac{[A]}{K_3})}$$

Скорость ферментативной реакции:

$$r = k_2[HES] = \frac{k_2[S][HE]_0}{\dfrac{(k_{-1} + k_2)}{k_1} \cdot \left(\dfrac{K_a}{[H^+]} + 1 + \dfrac{[I]}{K_1} + \dfrac{[I]^2}{K_1K_2}\right) + [S] \cdot (1 + \dfrac{[A]}{K_3})}$$

Приведем уравнение к виду Михаэлис – Ментен:

$$r = \frac{\dfrac{k_2}{(1 + \dfrac{[A]}{K_3})}[S][HE]_0}{\dfrac{(k_{-1} + k_2)}{k_1} \cdot \dfrac{\left(\dfrac{K_a}{[H^+]} + 1 + \dfrac{[I]}{K_1} + \dfrac{[I]^2}{K_1K_2}\right)}{(1 + \dfrac{[A]}{K_3})} + [S]}$$

$$r = \frac{\dfrac{r_{max}}{(1 + \dfrac{[A]}{K_3})}[S]}{\dfrac{(k_{-1} + k_2)}{k_1} \cdot \dfrac{\left(\dfrac{K_a}{[H^+]} + 1 + \dfrac{[I]}{K_1} + \dfrac{[I]^2}{K_1K_2}\right)}{(1 + \dfrac{[A]}{K_3})} + [S]}$$

Откуда видно, что:

$$\alpha_1 = \left(\frac{K_a}{[H^+]} + 1 + \frac{[I]}{K_1} + \frac{[I]^2}{K_1 K_2}\right)$$

$$\alpha_2 = (1 + \frac{[A]}{K_3})$$

$$K_M = \frac{(k_{-1} + k_2)}{k_1}$$

Коэффициенты α_1 и α_2 по 2 балла
Всего 4 балла

7.5. Разобравшись, каким образом уравнение Михаэлис – Ментен меняет свой вид в зависимости от типа ингибирования, можно установить полноценную схему, всего лишь посмотрев на коэффициенты. Для следующих уравнений Михаэлис – Ментен изобразите схему ингибирования, подписав соответствующие константы подобно схеме из п.4.

$$r = \frac{\frac{r_{max}}{1 + \frac{[C]}{K_5} + \frac{[D]}{K_6}} \cdot [S]}{\frac{1 + \frac{[A]}{K_1} + \frac{[A][B]}{K_1 K_2} + \frac{[A]^2}{K_1 K_3} + \frac{[B]^2}{K_4}}{1 + \frac{[C]}{K_5} + \frac{[D]}{K_6}} \cdot K_M + [S]}$$

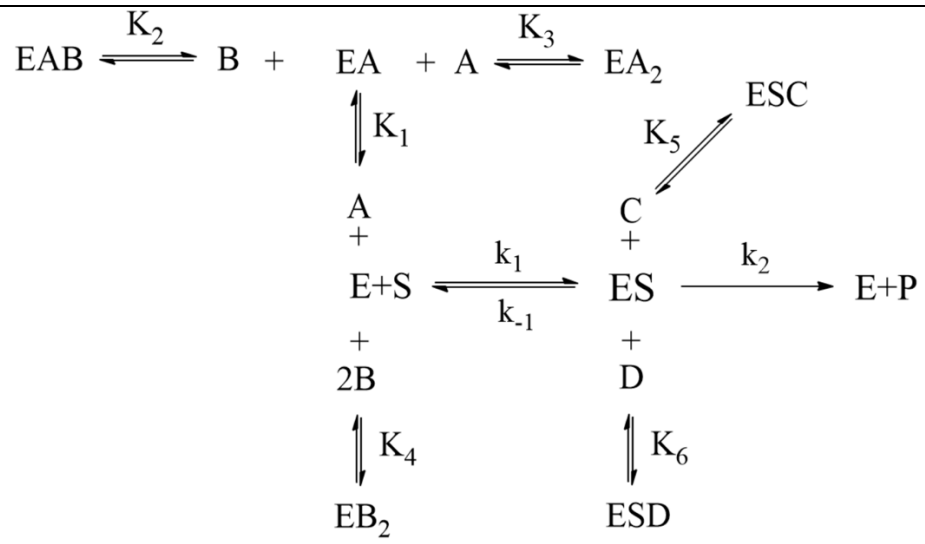
Заметим, что

$$\alpha_1 = 1 + \frac{[A]}{K_1} + \frac{[A][B]}{K_1 K_2} + \frac{[A]^2}{K_1 K_3} + \frac{[B]^2}{K_4}$$

$$\alpha_2 = 1 + \frac{[C]}{K_5} + \frac{[D]}{K_6}$$

Так как α_1 отвечает за конкурентное ингибирование (равновесия с участием фермента), а α_2 отвечает за бесконкурентное ингибирование (равновесия с участием фермент-субстратного комплекса), то ингибиторы A и B связываются непосредственно с ферментом, причем, судя по одному из членов ($\frac{[A][B]}{K_1 K_2}$) имеет место последовательное равновесие. Члены $\frac{[A]^2}{K_1 K_3}$ и $\frac{[B]^2}{K_4}$ указывают на наличие последовательного связывания для A в соединение типа EA_2 и одностадийного связывания фермента с двумя молекулами B для образования соединения EB_2 по константе K_4. Для коэффициента α_2 рассуждения аналогичны, что приводит к следующей схеме:

редактор: Курамшин Б.К.



Всего 6 баллов

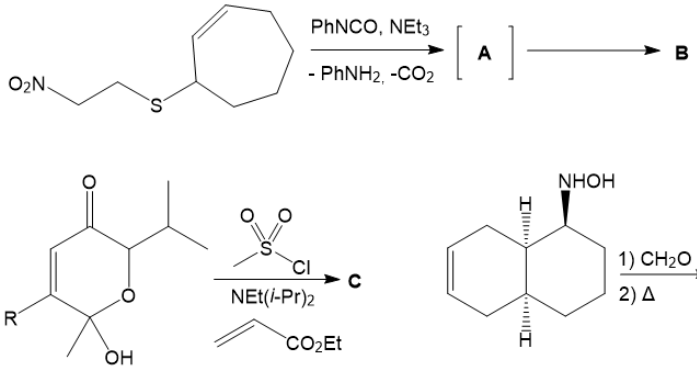
Задача 8. 3+2 (Курамшин Б.К.)

8.1	8.2	Всего	% от общего
5	22	**27**	**8**

(3+2) Циклоприсоединение является одним из стандартных приемов образования пятичленных циклов. Общая схема подобных реакций (без зарядов) выглядит следующим образом:



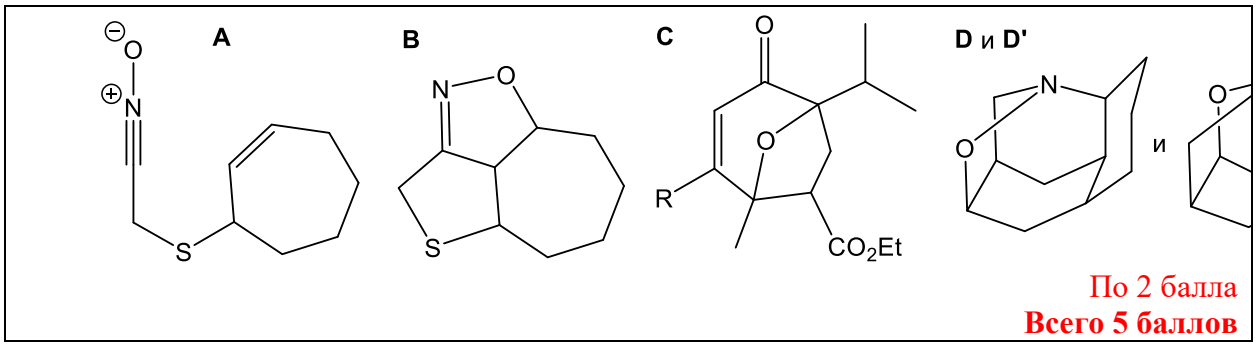
Ниже представлены 3 примера использования (3+2) циклоприсоединения в синтезе.



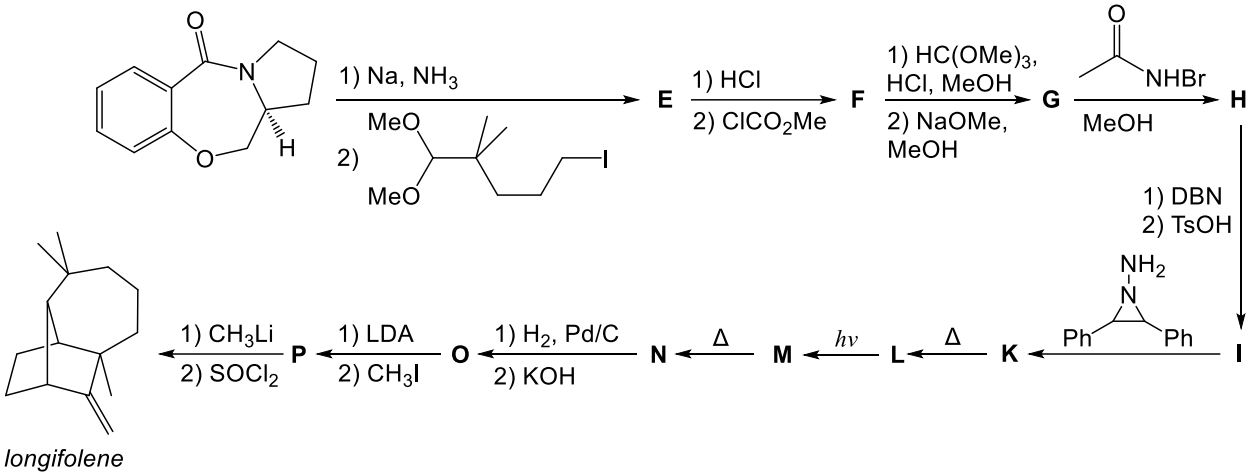
При получении **B** роль диполя играет нитрил-оксид **A**, при получении **C** – пириллиевый интермедиат, при получении изомеров **D** и **D'** – нитрон. **D** и **D'** отличаются только способом присоединения диполя к двойной связи (при ответе на п.1 их порядок не важен).

8.1. Изобразите структурные формулы **A** – **D**, **D'**.

редактор: Курамшин Б.К.



Реакция (3+2) циклоприсоединения диазосоединения к двойной связи C=C была использована в синтезе лонгифолена.



longifolene

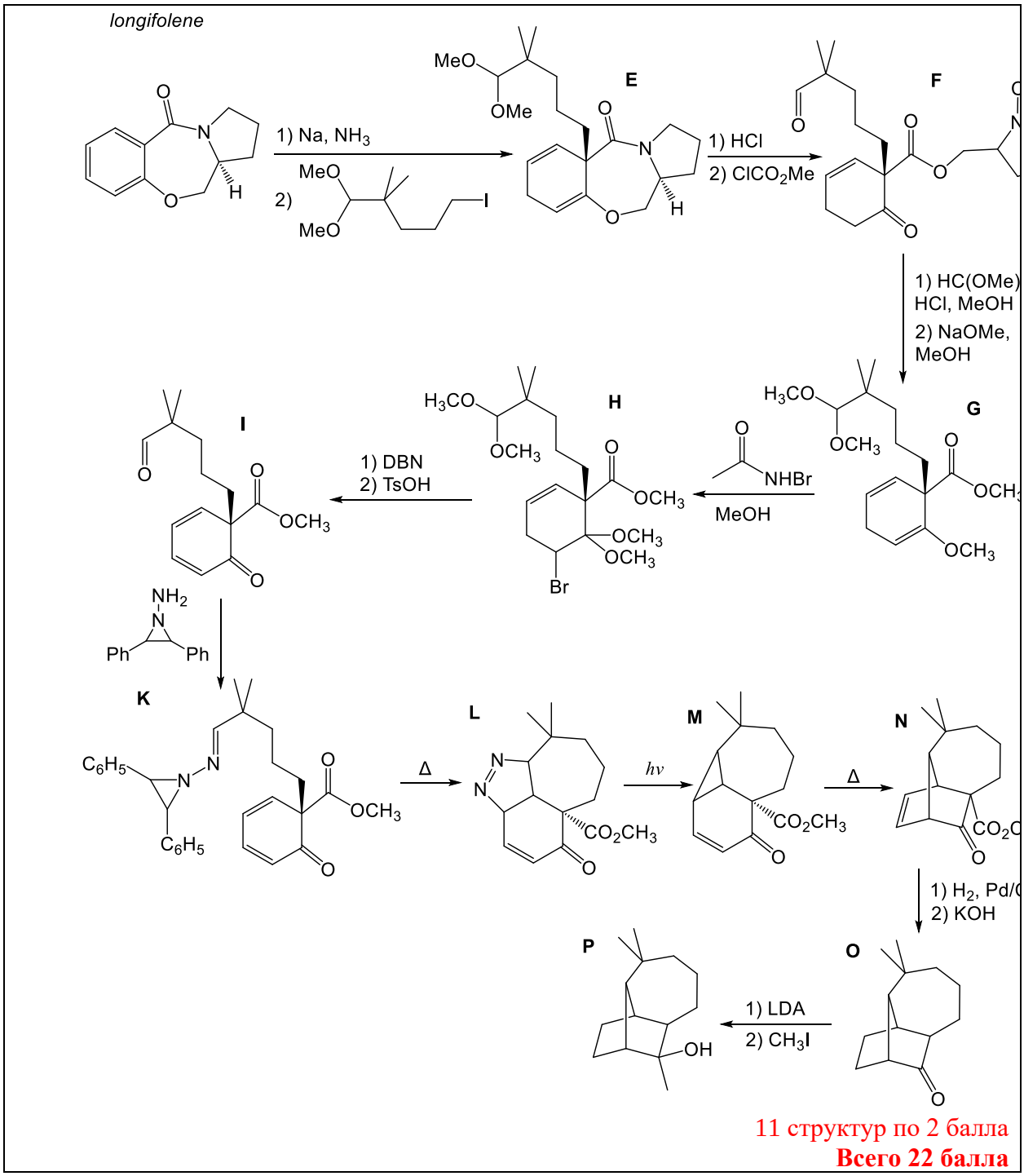
Известно, что:

- появляющийся в **E** стереоцентр имеет *S*-конфигурацию;

- молекулярные формулы **F**, **G**, **K**, **L**: $C_{21}H_{31}NO_6$, $C_{18}H_{30}O_5$, $C_{29}H_{32}N_2O_3$ и $C_{15}H_{20}N_2O_3$, соответственно;

- на стадии F → G при обработке метилатом натрия в результате замещения при карбонильном атоме уходящей группой является алкоголят-ион.

8.2. Изобразите структуры **E** – **P**.



Задача 9. Лисичка (Болматенков Д.Н.)

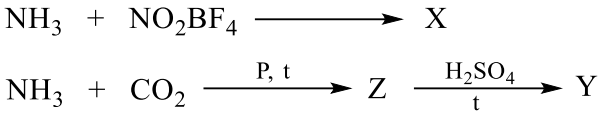
9.1	9.2	9.3	9.4	9.5	Всего	% от общего
16	6	6	8	12	**48**	**7**

Взрывоопасное вещество под названием FOX-12 (не являющемся аббревиатурой) интенсивно исследуется с момента его открытия в 90-е годы XX века. FOX-12 представляет собой соль азотсодержащих катиона и аниона, которую получают по реакции обмена:

$$X + Y \rightarrow FOX\text{-}12 + NH_4HSO_4$$

Исходные вещества синтезируются следующим образом:

редактор: Курамшин Б.К.



При этом известно, что катион соли Y образуется при конденсации двух молекул Z, что сопровождается выделением молекулы воды.

9.1. Приведите брутто-формулы и изобразите структурные формулы соединений X-Z, а также соли FOX-12.

При синтезе Y используется серная кислота, а при синтезе X – аммиак. Взаимодействие этих солей приводит к образованию FOX-12 и гидросульфата аммония. Поэтому логично предположить, что Y является гидросульфатом некоторого основания, а Y – аммонийной солью азотсодержащей кислоты.

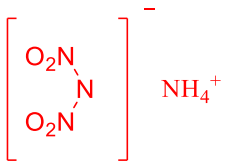
Обратимся сперва к синтезу Y. Это вещество получают из промежуточного соединения Z, которое образуется из углекислого газа и аммиака при повышенном давлении. Наиболее вероятный вариант – карбамид $(NH_2)_2CO$. Две молекулы карбамида могут конденсироваться с отщеплением воды единственным способом:



Y

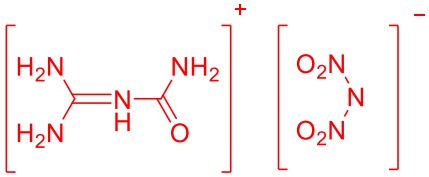
Формула вещества – $C_2N_4H_7O^+HSO_4^-$. Дополнительной подсказкой в ответе на этот вопрос является рисунок из пункта 3.

Теперь проанализируем реагенты, используемые в синтезе X. NO_2BF_4 – нитрующий агент, обычно осуществляющий замещение атомов водорода в молекуле на нитрогруппы. Поскольку его вводят в реакцию с аммиаком, логично предположить, что будет происходить последовательное образование $H_2N\text{-}NO_2$, $HN(NO_2)_2$ и $N(NO_2)_3$. Одна из этих молекул должна проявлять кислотные свойства, чтобы образовать аммонийную соль. На эту роль не подходит третья молекула. Сделать окончательный выбор между оставшимися двумя формулами позволит анализ структуры FOX-12 из пункта 3. На роль аниона в этом соединении больше подходит $N(NO_2)_2^-$ - динитрамид. Тогда X – $NH_4N(NO_2)_2$, динитрамид аммония:



X

Структура FOX-12 (брутто-формула $C_2H_7N_7O_5$):



Брутто-формулы X-Z и FOX-12 – по 2 балла

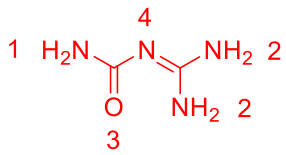
Структуры X-Z и FOX-12 – по 2 балла

Итого 16 баллов

редактор: Курамшин Б.К.

9.2. Депротонированная форма катиона FOX-12 имеет несколько неэквивалентных донорных атомов, способных присоединить протон. Укажите все неэквивалентные донорные атомы в порядке возрастания их основности.

В структуре гуанилмочевины имеется 4 неэквивалентных донорных атома. Разумно предположить, что наиболее основным является центральный атом азота, поскольку именно он протонирован в FOX-12 (4). Чуть менее основным является атом кислорода: его протонирование не вызывает потери сопряжения между НЭП и системой двойных связей (3). Далее необходимо выбрать между двумя аминогруппами, каждая из которых вследствие протонирования утратит сопряжение. Указанные атомы имеют близкую основность, однако протонирование гуанидинового фрагмента чуть более предпочтительно:

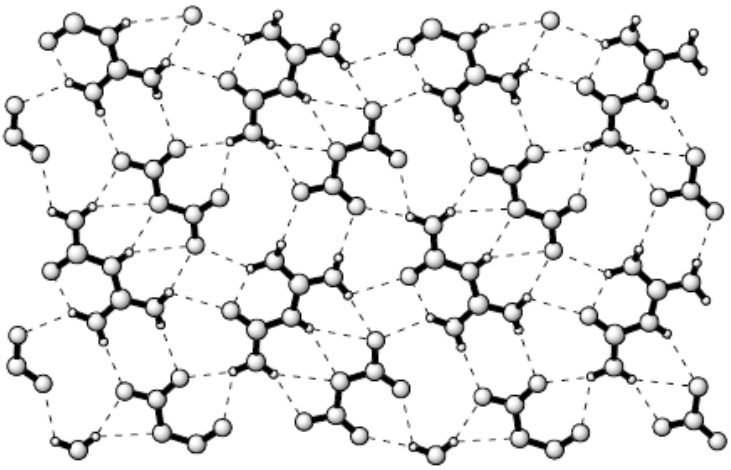


Верный порядок атомов – 6 баллов

(одна ошибка в нумерации – 3 балла)

Итого 6 баллов

В кристалле FOX-12 образует плоские слои, внутри которых молекулы связаны сеткой водородных связей. Структура слоя изображена на рисунке, где водородные связи изображены пунктиром:



9.3. Установите количество водородных связей в расчёте на: а) формульную единицу FOX-12; б) катион FOX-12; в) анион FOX-12.

Межмолекулярные водородные связи необходимо подсчитывать с коэффициентом 0.5, внутримолекулярные – с коэффициентом 1.

Такой расчёт даёт 5 связей в расчёте на анион (все межмолекулярные), 7 связей в расчёте на катион (6 межмолекулярных и 1 внутримолекулярная) и 12 связей в расчёте на формульную единицу.

Верный подсчёт числа водородных связей для трёх структур – по 2 балла

Итого 6 баллов

При нагревании до 200 °C FOX-12 начинает интенсивно разлагаться. Процесс разложения включает в себя множество параллельно протекающих реакций. Для анализа продуктов разложения исследователи воспользовались методом масс-спектрометрии и

помимо ожидаемых пиков с отношением m/z 44, 28 и 18 обнаружили ряд сигналов с отношением массы к заряду 60, 43, 42 и 16.

9.4. Установите частицы с отношением массы к заряду 60, 43, 42 и 16, наблюдаемые в спектре разложения FOX-12.

Сперва предположим, что наблюдаемые частицы однозарядные. Тогда их массы равны 60, 43, 42 и 16 г/моль. Маловероятно, что самая тяжёлая частица содержит 2 атома углерода. Чётная молярная масса свидетельствует о наличии в молекуле чётного числа атомов азота. Проведём расчёт на 1 атом углерода. Разница в 48 г/моль может включать 3 атома кислорода или 1 атом кислорода, 2 атома азота и 4 атома водорода. Последний вариант является наиболее логичным, поскольку соответствует карбамиду как структурной единице катиона FOX-12. Итак, сигналу 60 соответствует **катион-радикал $(NH_2)_2CO$**.

Нечётная молярная масса 43 свидетельствует о наличии одного атома азота или трёх атомов азота. Вариант HN_3 маловероятен. Следовательно, в молекуле один атом азота, а остаток 29 может соответствовать атомам H, C и O (два атома углерода также маловероятны). Тогда сигналу 43 соответствует **катион-радикал HNCO**.

Единственная разумная комбинация атомов, дающая массу 42 – **диимид HN=C=NH или изомерный ему цианамид NH_2CN**, также существующий в виде **катион-радикала**.

Массе 16 может соответствовать метан, но появление такой частицы в системе весьма маловероятно. Однако в масс-спектрометре могут образовываться и многозарядные ионы. Для двухзарядного иона получаем молярную массу 32. Это может соответствовать метанолу либо кислороду. Второй вариант является наиболее вероятным, так как анион вещества богат кислородом. Итак, m/z = 16 соответствует частица $\mathbf{O_2^{2+}}$.

4 частицы – по 2 балла

(указание катионов вместо катион-радикалов – 0 баллов)

Итого 8 баллов

Для определения термохимических параметров FOX-12 1.043 г образца сожгли в калориметрической бомбе, которая предварительно была откалибрована посредством сжигания бензойной кислоты. При сгорании навески бензойной кислоты массой 0.410 г наблюдалось повышение температуры на 0.602 K. В случае FOX-12 указанной массы температура калориметра повысилась на 0.406 K. Теплота сгорания бензойной кислоты составляет 3228 кДж/моль.

9.5. Определите стандартную теплоту сгорания и стандартную теплоту образования FOX-12, если теплоты образования углекислого газа и жидкой воды равны соответственно 393.5 и 285.8 кДж/моль.

Вычислим теплоёмкость калориметра, используя данные по калибровке бензойной кислотой. При сгорании указанной навески выделилось $3228 \cdot 0.41/122 = 10.85$ кДж тепла, что привело к повышению температуры на 0.602 K. Это соответствует теплоёмкости $10.85/0.602 = 18.0$ кДж/K.

При сгорании 1.043 г FOX-12 выделилось $18 \cdot 0.406 = 7.31$ кДж тепла. Количество вещества составило $1.043/209 = 0.005$ моль. Это соответствует мольному тепловому эффекту реакции сгорания $7.31/0.005 = 1462$ кДж/моль.

Запишем реакцию сгорания:

$C_2H_7O_5N_7 + 5/4O_2 = 2CO_2 + 7/2H_2O + 7/2N_2$

Тепловой эффект этой реакции может быть выражен через теплоты образования продуктов и реагентов в соответствии с законом Гесса:

$Q(сг.) = 2 \cdot Q(обр.\ CO_2) + 3.5 \cdot Q(обр.\ H_2O) – Q(обр.\ FOX\text{-}12)$.

Или

$1462 = 2 \cdot 393.5 + 3.5 \cdot 285.8 – x$

Откуда x = 325.3 кДж/моль

Уравнение реакции сгорания – 3 балла

Расчёт теплоёмкости калориметра – 3 балла

Расчёт теплоты сгорания – 3 балла

Расчёт теплоты образования – 3 балла

Итого 12 баллов