

РАЗДЕЛ I. НАУКИ О ЖИВОМ И ПОЛИМЕРЫ

Задача 1 (автор Гарифуллин Б.Н.)

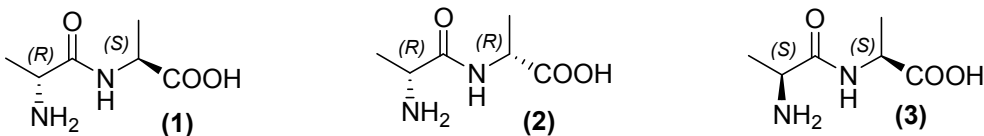
1. Определим нетто-формулу соединения **A**:

$$n(\text{C}):n(\text{H}):n(\text{N}):n(\text{O}) = \frac{w(\text{C})}{A_r(\text{C})} \cdot \frac{w(\text{H})}{A_r(\text{H})} \cdot \frac{w(\text{N})}{A_r(\text{N})} \cdot \frac{w(\text{O})}{A_r(\text{O})} = 3:7:1:2$$

Если простейшая формула совпадает с молекулярной, то единственным возможным вариантом α -аминокислоты является аланин. Однако *L*-аланин является канонической аминокислотой, что противоречит условию. В тоже время для набора молекулярных формул состава $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2)_n$, где $n \geq 2$, невозможно предложить структуру канонической аминокислоты **B**, из которой в одну стадию без задействования других реагентов образуется **A**. Единственный разумный выход: **A** является *D*-аланином. Тогда аминокислота **B** – это *L*-аланин, который в щелочной среде претерпевает рацемизацию с образованием *D*-аланина (по 1.25 балла за каждую структуру, всего 2.5 балла).



2. Простейшая формула соединения **C** (совпадает с истинной), исходя из мольных долей элементов, – $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ (оставшиеся не востребуемыми при расчете два атома должны приходиться на азот с учетом того, что мы имеем дело с дипептидом). Для ациклического дипептида сумма молекулярных формул аминокислот, из которых он образован, составляет $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$. Если вычтуть из суммы формулу *D*-аланина, то можно прийти в формуле второй аминокислоты – $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$, т.е. мы опять имеем дело с аланином. При этом условие задачи не позволяет дискриминировать варианты *L*-аланина и *D*-аланина, так как оба вещества наличествуют в бактериальной клетке. Отсюда возможные структуры **C**:



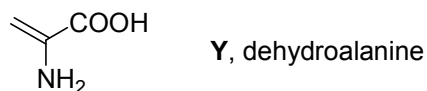
Гидролиз любого из трех дипептидов в жестких условиях приводит к формированию рацемической смеси, содержащей эквивалентное количество обоих стереоизомеров аланина (вещество **D**).

В качестве справочной информации: соединению **C** отвечает дипептид *D*-Ala-*D*-Ala, образующийся в АТФ-зависимом процессе в условиях катализа *D*-Ala-*D*-Ala-лигазой (по 0.75 балла за каждый вариант, всего 3 балла).

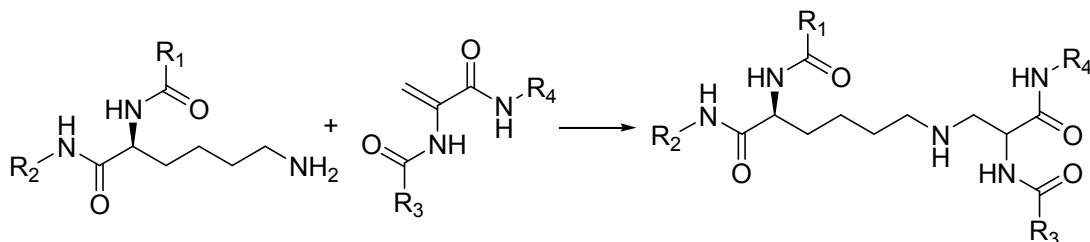
3. Определим нетто-формулу соединения **Y**:

$$n(\text{C}):n(\text{H}):n(\text{N}):n(\text{O}) = \frac{w(\text{C})}{A_r(\text{C})} \cdot \frac{w(\text{H})}{A_r(\text{H})} \cdot \frac{w(\text{N})}{A_r(\text{N})} \cdot \frac{w(\text{O})}{A_r(\text{O})} = 3:5:1:2$$

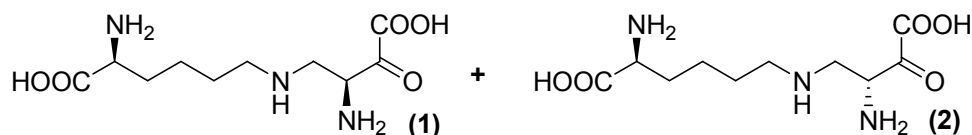
Так как **Y** – α -аминокислота (исключаются варианты иминокислоты и аминогруппы в β -положении), то единственно возможная структура:



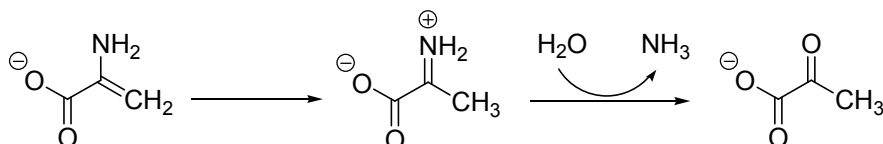
В боковой группе *L*-лизина единственным реакционноспособным заместителем выступает ϵ -аминогруппа, которая, взаимодействуя с $\text{CH}_2=\text{C}$ фрагментом остатка дегидроаланина, приводит к формированию сшивки внутри белка, образованной остатком аминокислоты *L*-лизиноаланин (**X**):



Ввиду того, что дегидроаланин – оптически неактивное соединение, при синтезе остатка **X** образуются два стереоизомера (по 1 баллу за каждую структуру **X** и **Y**, всего 3 балла):



4. (1.5 балла)



5. Остаток дегидроаланина может образовываться при отщеплении в присутствии гидроксид-ионов молекул H_2O и H_2S от остатков канонических аминокислот серина (Ser) и цистеина (Cys), соответственно, схожих с **Y** по структуре углеводородного скелета (по 0.75 балла за каждую аминокислоту, всего 1.5 балла):

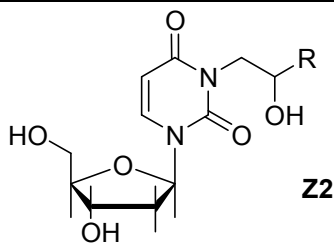


6. Расчет нетто-формул соединений **Z1** и **Z2**:

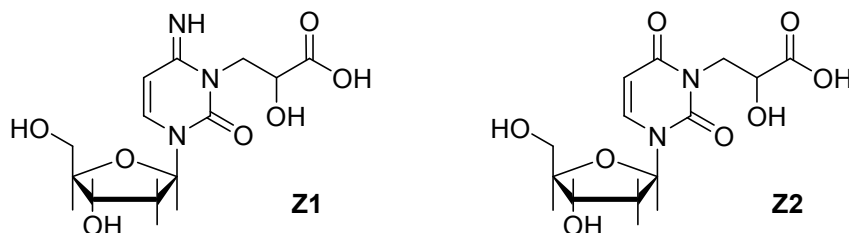
$$\mathbf{Z1} \quad n(\text{C}):n(\text{H}):n(\text{N}):n(\text{O}) = \frac{41.71}{12.01} : \frac{5.43}{1.008} : \frac{35.53}{16.00} : \frac{13.33}{14.01} = 12:17:7:3$$

$$\mathbf{Z2} \quad n(\text{C}):n(\text{H}):n(\text{N}):n(\text{O}) = \frac{45.57}{12.01} : \frac{5.10}{1.008} : \frac{40.47}{16.00} : \frac{8.86}{14.01} = 6:8:4:1$$

С учетом близости структур **Z1** и **Z2** их молекулярные формулы имеют вид $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_7$ и $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$, соответственно. Остаток 2'-дезоксирибозы интактен к действию глицидамида. С учетом того, что для эпоксидов характерны реакции с нуклеофилами с соответствующим раскрытием цикла, а **Z2** является производным 2'-дезоксисуридина, нетрудно предложить общую формулу **Z2**:

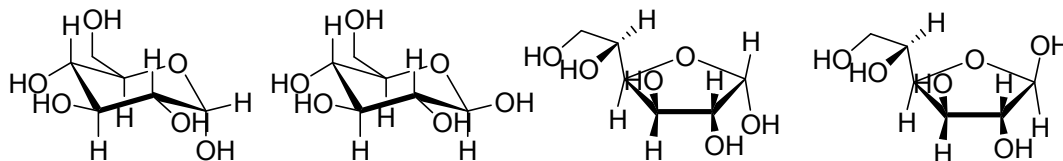


Легко видеть, что R соответствует карбоксильная группа. **Z1** в отличие от **Z2** содержит вместо атома кислорода группировку NH, которая может быть размещена единственным способом (**Z1** – по-прежнему производное 2'-дезокситидина) (по 1.75 балла за каждую структуру, всего 3.5 балла):

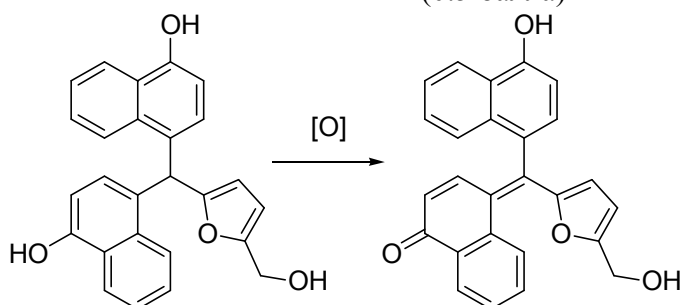
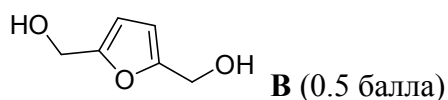
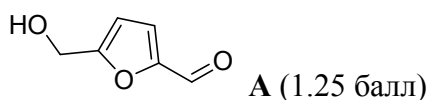


Задача 2 (авторы Лукьянова М.А., Карпушкин Е.А.)

1. В растворе сосуществуют две пиранозные и две фуранозные формы (всего 1 балл):



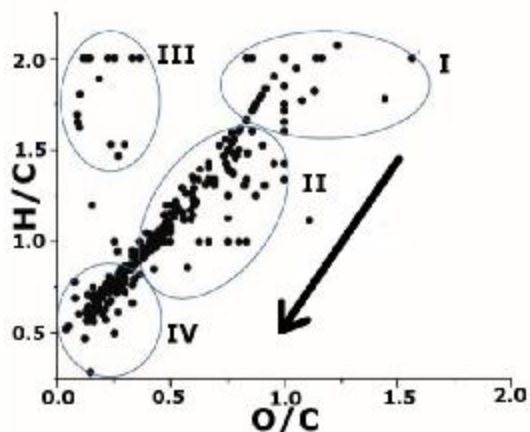
2. (Всего 3.5 балла)



Продукт взаимодействия **A** с двумя молекулами α -нафтаола (1.25 балл за любой вариант)

3. а) При дегидратации количество атомов углерода в молекуле не меняется, количество атомов кислорода уменьшается на x , а водорода – на $2x$ (x – число удаляемых молекул воды).

Тангенс угла наклона стрелки –2.

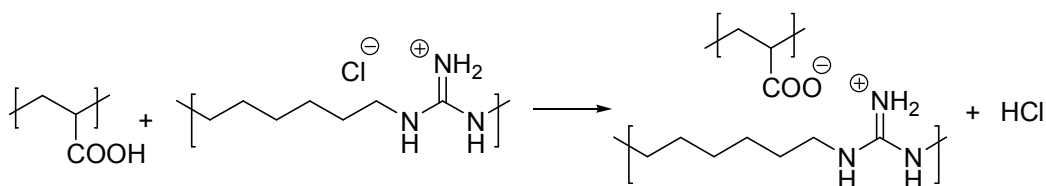


б) Соединения III образуются из стартовой глюкозы путем уменьшения O/C при неизменном H/C или из ароматических продуктов IV путем увеличения H/C при неизменном O/C. Эти процессы являются окислительно-восстановительными, поэтому правильный ответ – диспропорционирование. (по 1 баллу за пункт а и б, всего 2 балла).

4. Так как ядро частиц состоит из графита (чистого углерода), а водород и кислород содержатся лишь на поверхности, то для продуктов одновременно малы O/C и H/C, то есть это продукты группы IV (0.5 балла).

5. При выдерживании частиц в растворе гидрокарбоната натрия нейтрализуются карбоксильные группы ($-\text{COOH} + \text{NaHCO}_3 \rightarrow -\text{COONa} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$; реакция 1), гидроксид натрия нейтрализует и карбоксильные, и фенольные группы ($-\text{OH} + \text{NaOH} \rightarrow -\text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$, $-\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow -\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$; реакции 2 и 3). Последующее добавление избытка соляной кислоты нейтрализует избыток оснований ($\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$), при этом расходуется эквивалентное количество соляной кислоты. Оставшаяся соляная кислота титруется щелочью. В 50.00 мл растворов, добавленных к образцам, содержалось по 5.0 ммоль гидрокарбоната натрия и гидроксида натрия. В случае образца, обработанного гидрокарбонатом натрия, остаток кислоты был оттитрован $7.1 \cdot 1.00 = 7.1$ ммоль NaOH. Так как в пробу было введено $1.00 \cdot 10 = 10.0$ ммоль соляной кислоты, то 2.9 ммоль ее ушло на реакцию с избытком гидрокарбоната натрия. Таким образом, с карбоксильными группами на поверхности частиц по реакции 1 прореагировало $5.0 - 2.9 = 2.1$ ммоль гидрокарбоната. Аналогичные расчеты показывают, что по реакциям 2 и 3 с исходными частицами прореагировало 3.35 ммоль NaOH. Разность количеств, израсходованных на реакцию щелочи и гидрокарбоната (1.25 ммоль), соответствует содержанию фенольных групп на 0.5000 г частиц. Окончательно, искомые количества: 2.5 ммоль/г фенольных групп и 4.2 ммоль/г карбоксильных групп (по 1 баллу за расход NaOH, расход NaHCO_3 и расчет по их разности, 0.5 балла за учет массы, всего 3.5 балла).

6. pH исходных растворов равен 4, т.е. карбоксильные группы полиакриловой кислоты протонированы. При взаимодействии с Биопаг в раствор выделяются протоны, количество которых эквивалентно количеству реагирующих групп:



Концентрации смешиваемых растворов Биопаг и полиакриловой кислоты равны (по 0.25 моль/л в расчете на мономерное звено). Отсутствие хлорид-ионов в осадке показывает, что все гуанидиниевые группы поликатиона, содержащегося в осадке, вовлечены во взаимодействие с карбоксильными группами. Так как в раствор выделилось 0.22 моль протонов, а полиакриловая кислота в растворе отсутствует, то в осадке содержится 0.22 моль звеньев Биопаг. Значит, в растворе осталось $0.03/0.25 = 12\%$ от общего количества Биопаг.

Осадок содержит 0.22 моль звеньев Биопаг (масса звена с учетом выделения хлорид-ионов в раствор равна 142.2 г/моль), 0.22 моль взаимодействующих с ними звеньев полиакриловой кислоты (масса звена с учетом выделения протонов 71.01 г/моль) и 0.03 моль звеньев полиакриловой кислоты, не связанных с поликатионом (72.02 г/моль). Таким образом, массовая доля звеньев Биопаг в осадке равна $(0.22 \cdot 142.2) / (0.22 \cdot 142.2 + 0.22 \cdot 71.01 + 0.03 \cdot 72.02) = 63.8\%$ (1.5 балла за долю Биопаг в растворе, 1 балл за долю Биопаг в осадке, всего 2.5 балла)

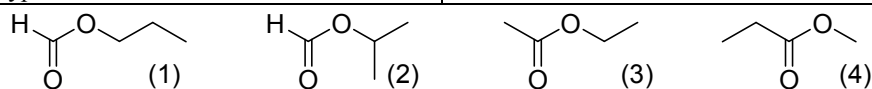
7. Считая, что доля взаимодействующих кислотных групп на углеродных частицах равна 88%, получим, что в 1.000 г частиц содержится $(2.5+4.2) \cdot 0.88 = 5.9$ ммоль групп, способных к взаимодействию с поликатионом. С учетом молярной массы звена Биопаг (177.7 г/моль) это соответствует связыванию 1.05 г поликатиона / 1 г углеродных частиц. (2 балла)

Задача 3 (автор Гарифуллин Б.Н.)

1. Определим нетто-формулу соединения X:

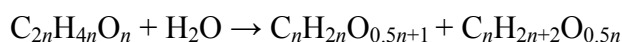
$$n(\text{C}):n(\text{H}):n(\text{N}) = \frac{w(\text{C})}{A_r(\text{C})} \cdot \frac{w(\text{H})}{A_r(\text{H})} \cdot \frac{w(\text{N})}{A_r(\text{N})} = 2:4:1$$

С учетом особенности окисления А в В (потеря двух атомов Н и приобретение атома О) можно предположить, что мы имеем дело с переходом спиртовой группы в карбоксильную. Это подтверждается тем, что обе указанные группы высвобождаются при гидролизе сложноэфирной связи (учтите, что некоторые ферменты, выделяемые в просвет ЖКТ, являются эстеразами). Тогда X, как сложный эфир, должен содержать минимум два атома О, то есть имеет молекулярную формулу $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, соответствующую четырем удовлетворяющим условию структурным вариантам:



Однако только этилацетат соответствует данным условия по переходу **A** в **B** (0.75 балла за молекулярную формулу, 0.75 балла за этилацетат, всего 1.5 балла. Штраф за дополнительные структуры – 0.25 балла).

2. Запишем формулу **X** как $C_{2n}H_{4n}O_n$. Тогда справедливо уравнение реакции гидролиза в таком виде:



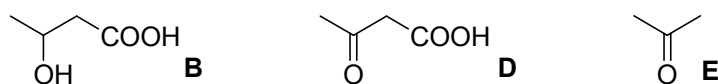
Разницу мольных долей **C** и **O** в **B** можно представить в виде уравнения:

$$\frac{n}{n + 2n + 0.5n + 1} - \frac{0.5n + 1}{n + 2n + 0.5n + 1} = 0.067, \text{ откуда } n = 4$$

Окончательная молекулярная формула **X** – $C_8H_{16}O_4$ (2.5 балла).

3. Соединение **B** имеет формулу $C_4H_8O_3$, т.е. является предельной карбоновой кислотой. Возможность биологического окисления **B** с потерей двух атомов водорода исключает из рассмотрения варианты, содержащие фрагменты предельных эфиров. Поэтому **B** в облигатном порядке содержит или первичную, или вторичную гидроксильную группу.

Следует также понимать, что декарбоксилирование **D** приводит к альдегиду или к кетону (соединение **E**). Однако моноальдегиды всегда содержат как минимум два типа атомов водорода, поэтому в рассмотрении остается диметилкетон (ацетон), который образуется при разложении ацетоуксусной кислоты (**D**) – продукта окисления β -гидроксимасляной кислоты (**B**):



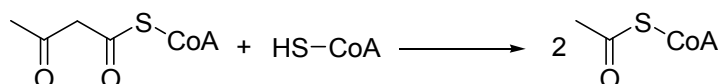
Соединения **B** – **D** объединяют в так называемую группу кетоновых тел.

Так как из условия не ясно, какая спиртовая группа бутандиола-1,3 (**A**) задействуется при образовании сложноэфирной группы, возможны две структуры **X**:



В качестве справочной информации: при создании напитка *Ketone* использовался изомер (1) (по 1 баллу за структуру **A** и каждую из структур **X**, всего 3 балла).

4. Уравнение реакции образования ацетил-КоА:



Соответственно, из одной молекулы **B** образуются две молекулы ацетил-КоА, а из одной молекулы **X** – четыре. В одной бутылке *Ketone* содержится 25 г соединения **X** ($M = 176$ г/моль), или 0.14 моль. Пренебрегая всеми процессами, кроме полного аэробного окисления ацетил-КоА, можно рассчитать энергетическую ценность флакона:

52-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2018	Минск
II теоретический тур	Решения

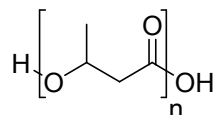
$$E (\text{фл.}) = 4 \cdot 0.14 \text{ моль} \cdot 360 \text{ кДж/моль} = 135 \text{ кДж}$$

Чтобы уложиться в заданное время, Вам необходимо бежать в одном темпе (это наиболее рациональная стратегия с точки зрения результата) со средней скоростью $42.2 \text{ км}/2.3 \text{ ч} \approx 18 \text{ км/ч}$, что соответствует энергозатратам в 95 кДж/мин . Тогда число необходимых флаконов составит:

$$n(\text{фл.}) = \frac{95 \text{ кДж/мин} \cdot 140 \text{ мин}}{135 \text{ кДж}} \approx 100$$

Это, конечно, утрированная оценка, так как в организме бегущего человека задействованы различные механизмы генерирования энергии, и окисление экзогенных кетонных тел будет далеко не основным ее источником. Однако в одном из исследований было обнаружено, что высококлассные велосипедисты после приема Ketone способны за 30 минут пройти на 400 метров (2%) большую дистанцию, чем после энергетического напитка на основе углеводов или жиров (3 балла).

5. (0.5 балла)

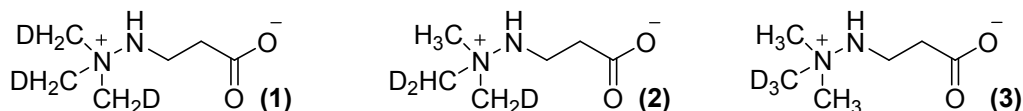


6. У некоторых микроорганизмов гранулы поли-(3)-гидроксIBUTИРата являются запасным источником энергии (0.5 балла).

7. Исходя из мольных долей элементов, нетто-формула соединения Y в виде цвиттер-иона – $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$; с учетом ограничения молярной массы молекулярная формула – $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$. Отметим совпадение с молекулярной формулой самого мельдония. При ионизации наиболее уязвимой в структуре мельдония является триметиламиновая группа, что подтверждается пиками с m/z 58 ($\text{C}_3\text{H}_8\text{N}$) и 59 ($\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$). Однако из структуры мельдония нельзя получить пики с тремя оставшимися значениями m/z . Тогда они образуются из соединения Y, имеющего идентичный с мельдонием мольный состав.

Выход из ситуации: замещение в структуре мельдония при получении Y части атомов более тяжелыми, чем протий, изотопами водорода. Если мы имеем дело с дейтерированным соединением, то число атомов D в его структуре должно быть равно трем, а пик с m/z 60 соответствует частице состава $\text{C}_3\text{H}_6\text{D}_2\text{N}$. В случае трития разумных объяснений паттерну пиков, имеющегося в масс-спектре, не находится.

Отсюда три структуры Y, удовлетворяющие условию:



В качестве справочной информации: в лабораториях используется изомер (3) (2 балла за любую одну структуру из приведенных выше, 0.5 балла за дополнительные структуры из приведенных выше, всего 3 балла).

52-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2018	Минск
II теоретический тур	Решения

8. Так как в задаче не приведен ни один ключевой параметр фармакокинетики мельдония (например, не указан, какой порядок применим в данном случае), неизвестна доза препарата, режим его введения, то сделать какие-либо выводы невозможно. Более того, мельдоний обладает ярко выраженными нелинейными параметрами метаболизма с изменяющимися в динамике временем полувыведения (от нескольких часов до суток), что крайне затрудняет какие-либо расчеты. Поэтому сроки и место приема мельдония керлингистом по настоящее время не известны, что затрудняет расследование этого дела. (1 балл)

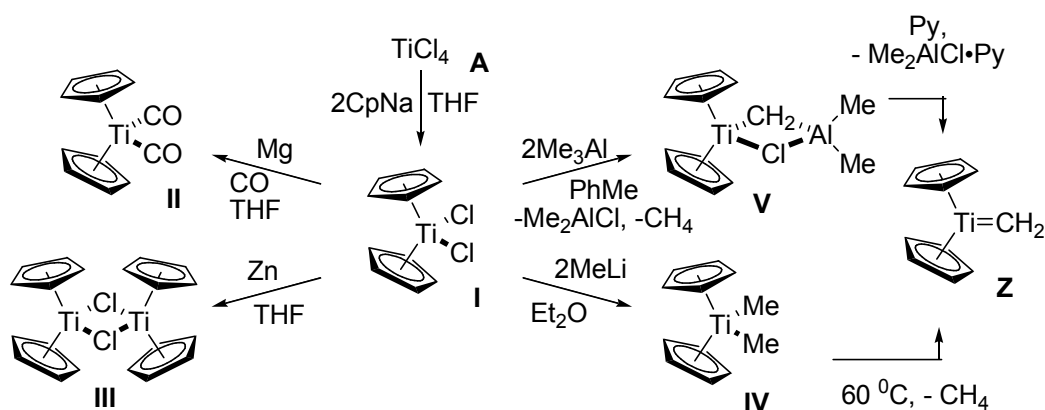
РАЗДЕЛ II. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор Швед А.М.)

1. Для нахождения зашифрованного металла составим соответствующее уравнение, основанное на реакции $MCl_n + m CpNa = MCp_mCl_{n-m}$: $w(M) = 0.1923 = A(M) / [A(M) + 35.5(n - m) + 65m]$.

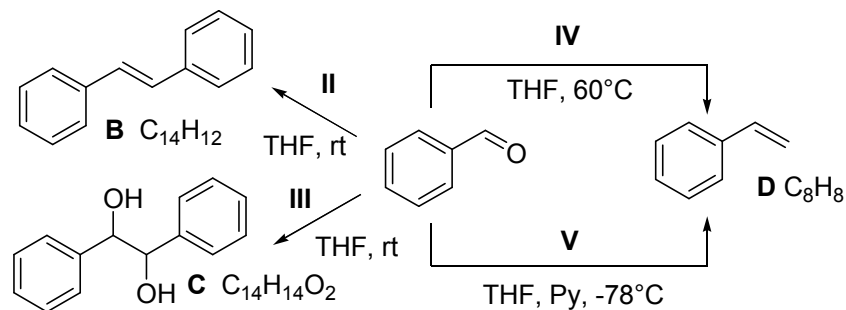
$$0.1923 A(M) + 6.827 (n - m) + 12.45 m = A(M)$$

$A(M) = 8.452 (n - m) + 15.41 m = 47.72$ при значении $n = 4$ и $m = 2$, что однозначно соответствует **титану** (Ti, 1 балл). Тогда схема превращений принимает следующий вид (правоту своих выводов можно дополнительно подтвердить массовой долей титана в зашифрованных соединениях, по 1 баллу за структуру, всего 8 балла):



Формальные степени окисления в производных титана следующие: **I** – +4; **II** – +2; **III** – +3; **IV** – +4; **V** – +4; **A** – +4; **Z** – +4 (по 0.25 за каждую, всего 1.75 балла).

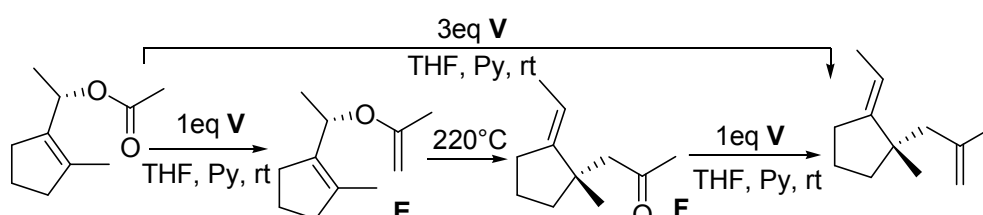
2. Исходя из брутто-формул зашифрованных соединений можно их легко расшифровать. При выборе между *цис/транс* формой **B**, руководствуясь данными о термодинамической стабильности, приходим к *транс*-изомеру. Аналогично, руководствуясь хиральностью **C**, делаем вывод, что это *dl*-диастереомер, так как в противном случае приходим к *мезо*-форме, которая ахиральна (по 0.5 за каждую, всего 1.5 балла).



Исходя из этой расшифрованной схемы, легко ответить на вопрос о роли реагентов в органическом синтезе: олефинирующий реагент – **IV**, **V**; деоксигенирующий реагент – **II**; одноэлектронный восстановитель – **III** (0.25 балла за каждый, всего 0.75 балла). В действительности, все эти реагенты активно используются в органическом синтезе, а олефинирующие – именно: **IV** – реагент Петасиса, **V** – реагент Теббе. Также эта

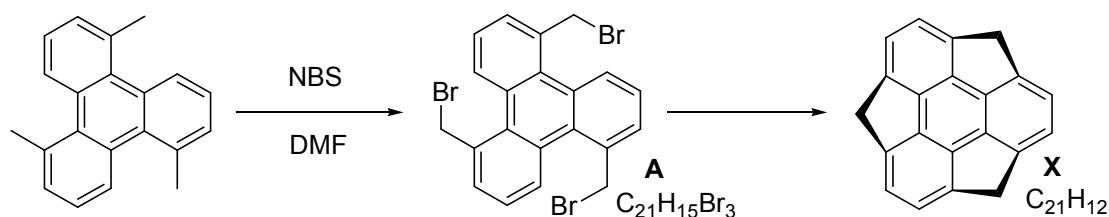
информация крайне полезна для расшифровки соединения **Z** из первой части задачи. Олефинирующая способность двух реагентов с одинаковым реакционноспособным интермедиатом должна подтолкнуть к мысли о том, что в **Z** присутствует двойная связь металл-углерод.

Итак, обладая знаниями о том, что соединение **V** – олефинирующий реагент, приступим к расшифровке следующей схемы. Из всего вышеизложенного очевидно, что **F** – соответствующий кетон, который подвергся олефинированию. В то же время соединение **E** – это продукт олефинирования исходного эфира, т.е. соответствующий виниловый эфир, который дает **F** в результате термической [3+3] перегруппировки Кляйзена. Тогда схема принимает следующий вид (по 1 баллу за структуру, всего 2 балла):

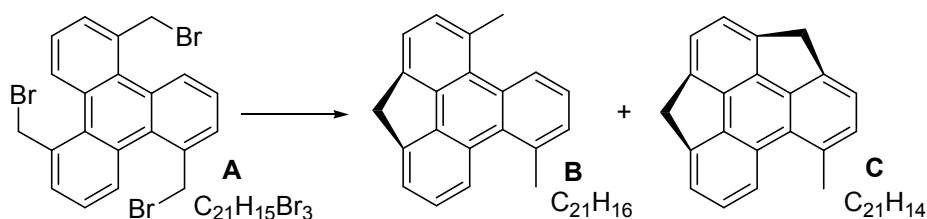


Задача 2 (автор Кандаскалов Д.В.)

1. Исходя из того, что суманен может рассматриваться как фрагмент, попытаемся определить его симметрию. Исходя из того, что **X** содержит **21** атом углерода и **12** атомов водорода, приходим к выводу, что вещество имеет ось симметрии 3-го порядка, так как общий делитель чисел **21** и **12** есть число **3**. Это косвенно подтверждается структурой исходного соединения для синтеза вещества **A**. Интерпретация масс-спектра вещества **A** (дает квартет в области молекулярного иона) дает нам информацию о том, что **A** содержит три атома брома. Тогда логично предположить, что первая реакция проходит с тремя эквивалентами N-бромсукцинимиды, а на второй стадии ожидалось отщепление трех молекул HBr:

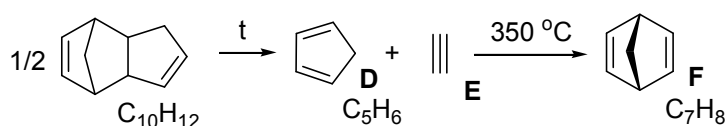


Важно заметить, что CH_2 группы (а также 3 ароматических кольца, которые они соединяют) выходят из плоскости и направлены только в одну сторону из-за стерических напряжений. Молекула действительно напоминает цветок с шестью лепестками. Тогда вещества **B** и **C**, являются «незавершенными» суманенами:

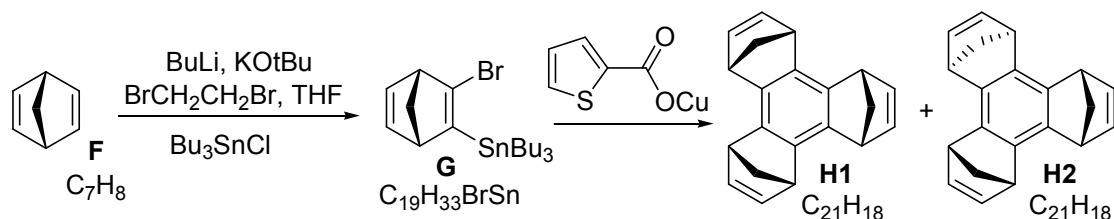


В этой схеме реакции не совсем понятно почему атомы брома заменились на водороды, но учитывая условия пиролиза (850°C), а также то, что есть ресурс атомов водорода в образовавшихся молекулах (HBr) или в возможных побочных продуктах (по 1 баллу за структуру, всего 4 балла).

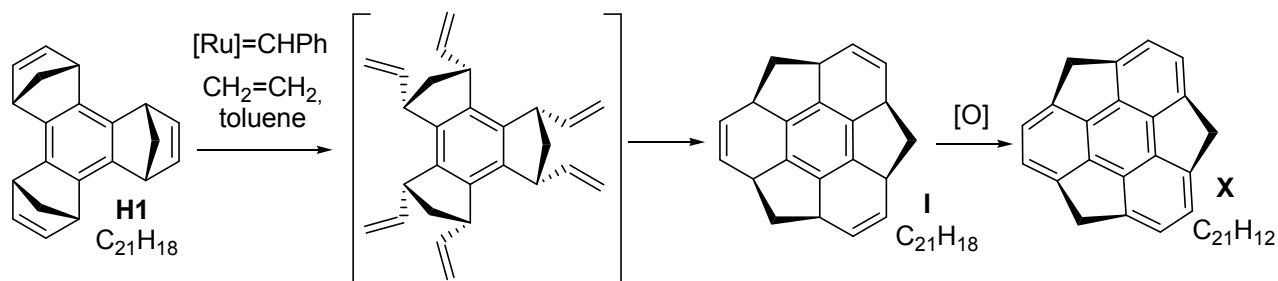
2. Расшифровку соединения **F** начнем с газа **E**, который имеет эмпирическую формулу CH . Это, очевидно ацетилен C_2H_2 . Удивительно, что вещество **F**, может быть очень симметричным, а получается с малосимметричного углеводорода $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$. Далее необходимо знание того, что исходное вещество это димер C_5H_6 – циклопентадиена. Тогда все становится очевидным **F** – норборнадиен:



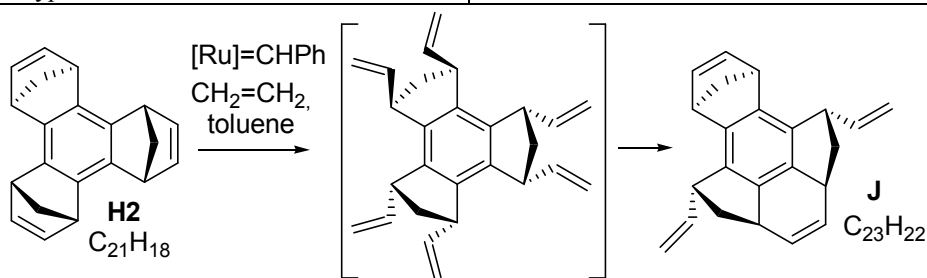
Учитывая тот факт, что стереоизомеры **H** содержат 21 атом углерода и 18 атомов водорода, говорит о том, что происходит тримеризация фрагмента C_7H_6 . Соединение **G** – бифункциональное, соответственно обе функции вероятнее находятся при одной двойной связи (кроме того соотносится с брутто-формулой). Тогда данная часть синтеза выглядит следующим образом, с учетом того, что минорный изомер **H1** должен иметь сходную с суманеном симметрию.



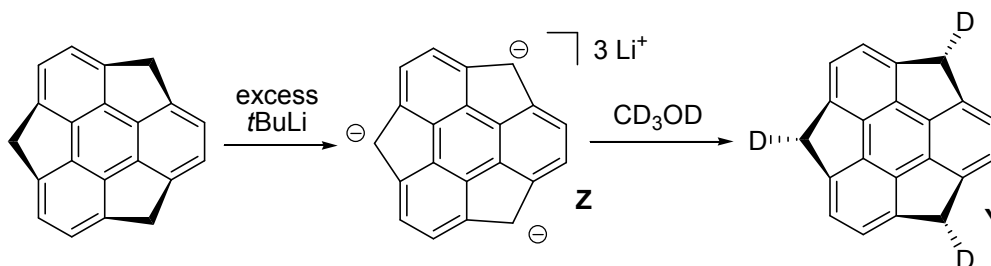
К суманену **X** может привести только симметричный стереоизомер, при этом вначале происходит реакция метатезиса с тремя эквивалентами этилена, а потом сразу же реакция метатезиса с отщеплением трех молекул этилена. Последующее окисление вещества **I** приводит к **X**:



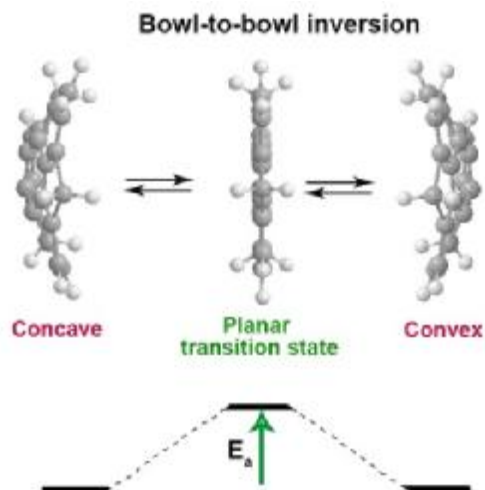
В свою очередь аналогичное превращение **H2** не может привести к тройному «обмену» двойными связями из-за стерических затруднений и останавливается на соединении **J** (по 1 баллу за структуру, всего 8 баллов).



3. Суманен в своей структуре имеет три метиленовых группы, способных к депротонированию, что происходит при его взаимодействии с избытком такого сильного основания как $tBuLi$. Последующее дейтерирование приводит к соединению **Y** (по 0.5 балла за структуру, всего 1 балл).



4. Из-за того, что молекула стерически напряжена, она не плоская и имеет конформацию чаши, соответственно метиленовые протоны неэквивалентны. Однако эта чаша (в дальнейшем приближении как молекула аммиака) может выворачиваться, изменяя позицию метиленовых протонов. Это явление проще наблюдать на примере дейтерированного аналога. При выборе двух конформеров по хим. сдвигу метиленового протона примем во внимание анизотропный эффект центрального бензольного ядра, что приведет к тому, что сигнал при 4.71 м.д. соответствует конформеру, где протон смотрит «вне чаши» (по 0.5 балла за конформер = 1 балл).



5. Зная частоту перехода между двумя формами Concave Convex при двух заданных температурах, мы можем рассчитать энергию активации, исходя из уравнения Аррениуса. Расчитаем энергию активации E_a (1 балл за расчет):

52-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2018	Минск
II теоретический тур	Решения

$$k_1 = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT_1}\right) \text{ и } k_2 = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT_2}\right)$$

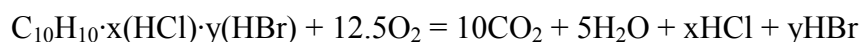
$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \Rightarrow$$

$$E_a = -R \cdot \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)^{-1} = -8,314 \cdot \ln\left(\frac{0.066}{0.007}\right) \cdot \left(\frac{1}{318} - \frac{1}{298}\right)^{-1} = 88389 \text{ Дж / моль}$$

Задача 3 (авторы Волочнюк Д.М., Горлова А.А.)

Для успешного решения данной задачи подход «в лоб» не является эффективным. Несмотря на то, что ее так можно решить «в лоб» она содержит большое количество подсказок в разных частях и более эффективным методом ее решения является целостный анализ данных и их сборка по «принципу пазла».

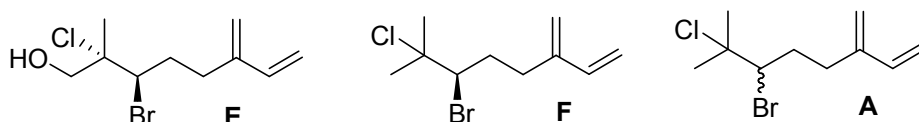
Для расшифровки и расчета брутто-формулы необходимо обратить внимание на то, что в обоих синтезах исходное соединение содержало 10 атомов углерода, и нет реагентов, способных удлинить или укоротить углеродный скелет. Естественно, стоит предположить, что галомон тоже содержит 10 атомов углерода. Кроме того, картина молекулярного пика, как и реагенты функционализации β -мирцена свидетельствуют о том, что молекула галомона содержит как атомы брома, так и атомы хлора. Исходя из данных анализа ($n(\text{CO}_2):n(\text{H}_2\text{O}) = 24.9 : 12.5 = 2 : 1$) общую формулу галомона и его горения можно записать как:



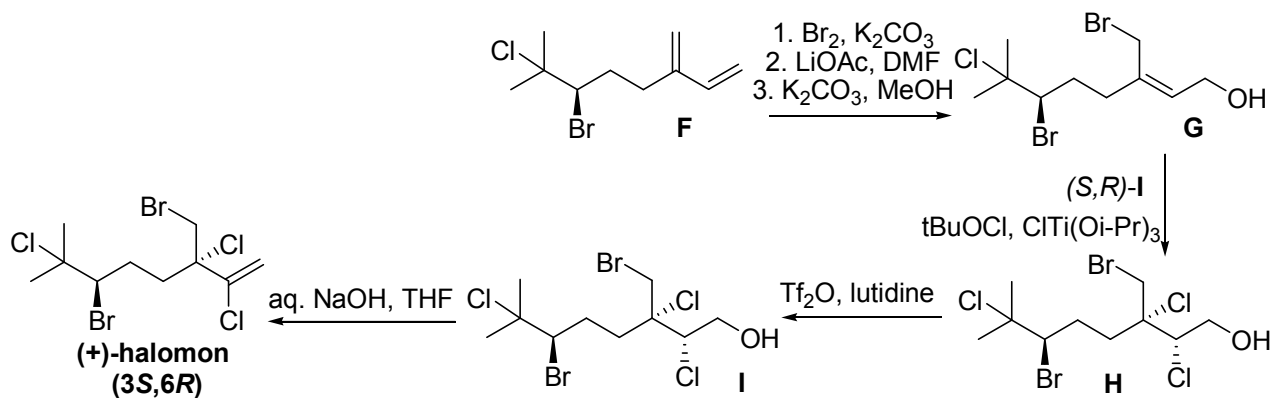
Тогда молекулярная масса галомона будет $1.00 \cdot 10 / n(\text{CO}_2) = 401.6$. Соответственно «вклад» $x(\text{HCl}) + y(\text{HBr})$ в формульной единице будет 271.6. Данное значение реализуется при двух молекулах HBr и трех молекулах HCl, что подтверждается массой смеси образовавшихся бромидов и хлоридов серебра ($1.00 \cdot 2 \cdot 187.77 / 401.6 + 1.00 \cdot 3 \cdot 143.32 / 401.6 = 2.01 \text{ г}$).

Итак брутто-формула галомона $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{Cl}_3$, что из степени ненасыщенности свидетельствует либо о цикле в его структуре, либо о двойной связи. Первое предположение о цикле отбрасывается из-за указания стереохимических индексов галомона (при циклизации такого терпенового скелета максимальный цикл – 5, и соответственно не возникло бы стереохимического индекса *b-R*) (3 балла за определение формулы галомона, подтвержденной расчетами)

Дальнейшее решение задачи следует продолжить с анализа второй схемы. Исходя из общей схемы хирального интергалогенирования и брутто-формулы F легко расшифровать соединения E и F, причем легко заметить, что соединение A – это рацемат F:

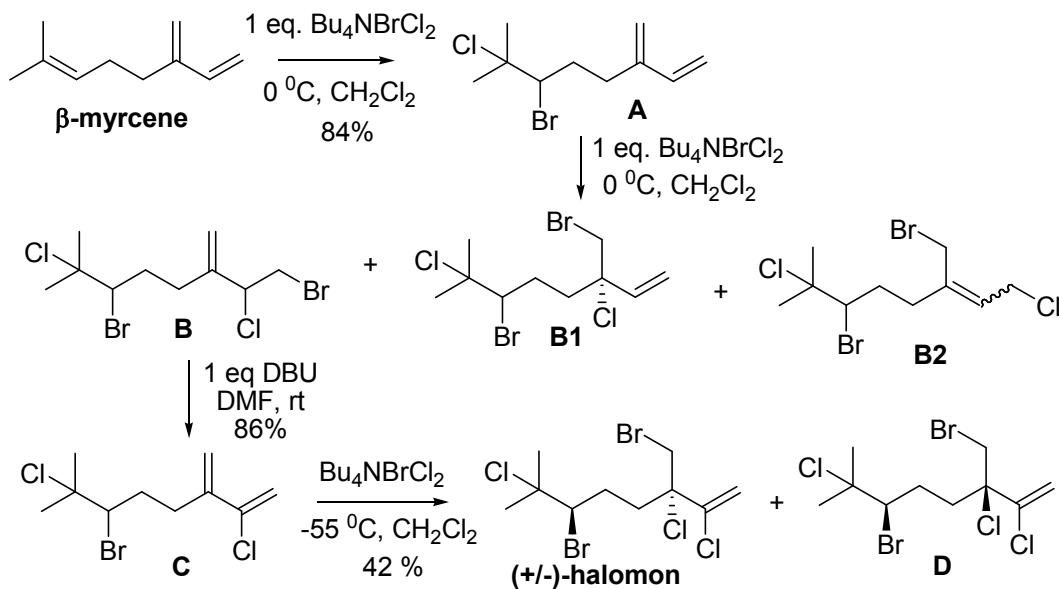


Далее анализ второй схемы показывает, что соединение **G** должно быть алиловым спиртом, который вступает в реакцию хирального галогенирования, но давая обратную конфигурацию по сравнению с первой стадией (используются разные энантиомеры катализатора). Тогда вторая схема принимает законченный вид и открывается структура природного галомона:



Самопроверка показывает, что выводы, благодаря которым мы пришли к структуре природного галомона верны, так как мы получили вещество с правильными стереохимическими индексами.

Последним этапом, зная структуру природного галомона расшифруем синтез его рацемата (1 балл за каждую правильную структуру, всего 12 баллов):



РАЗДЕЛ III. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор Беклемишев М.К.)

1. а. Требуется ввести $(2.9 + 2.0) - 1.5 = 3.4$ мМ ЭДТА, или 3.4 л 1 М раствора (1 балл)

б. Заметим, что $6.3 = \text{pH} = \text{p}K_1$ угольной кислоты, т.е. при такой кислотности половина угольной кислоты находится в виде H_2CO_3 , а половина – в виде HCO_3^- (это видно из выражения $K_1 = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3]$). Значит, $[\text{HCO}_3^-] = 1.8 / 2 = 0.9$ мМ (1.5 балла), $[\text{CO}_2] = [\text{HCO}_3^-] = 0.9$ мМ (1.5 балла).

в. Условием неосаждения самого малорастворимого карбоната (CaCO_3) будет: $[\text{CO}_3^{2-}][\text{Ca}^{2+}] < K_s$, или $[\text{CO}_3^{2-}] \cdot 2.9 \cdot 10^{-3} < 3.8 \cdot 10^{-9}$, или $[\text{CO}_3^{2-}] < 1.31 \cdot 10^{-6}$ М (1 балл). Из выражения для константы диссоциации H_2CO_3 по второй ступени $K_2 = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-]$ получим: $[\text{H}^+] = K_2 \cdot [\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_3^{2-}]$ (1 балл за решение в общем виде).

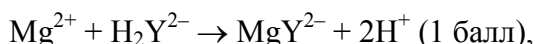
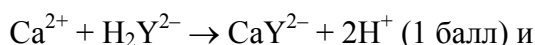
Предполагая, что концентрация гидрокарбоната равна общей концентрации карбоната, и подставляя равновесную концентрацию карбоната из неравенства (см. выше), имеем: $[\text{H}^+] = 4.8 \cdot 10^{-11} \cdot 1.8 \cdot 10^{-3} / 1.31 \cdot 10^{-6} = 6.6 \cdot 10^{-8}$, pH 7.2 (1 балл за численный ответ).

Чтобы убедиться в справедливости сделанных выше предположений, оценим мольные доли форм угольной кислоты при pH 7.2. В выражении для мольной доли карбонат-иона

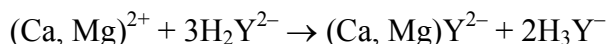
$$\alpha(\text{CO}_3^{2-}) = 1 / (1 + [\text{H}^+]/K_2 + [\text{H}^+]^2/K_1K_2)$$

члены, отвечающие карбонату, гидрокарбонату и угольной кислоте равны, соответственно, единице, 1375 и $2 \cdot 10^{-20}$, т.е. действительно преобладает гидрокарбонат.

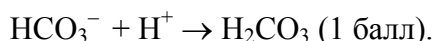
2. а. Как сказано в условии, металлы образуют с ЭДТА устойчивые комплексы состава $\text{MeY}^{(4-x)-}$, поэтому реакции надо записать следующим образом:



или, учитывая связывание протонов избытком ЭДТА:



Поскольку комплексообразование, как видим, сопровождается понижением pH, пойдет также реакция:



б. Прежде всего заметим, что добавляемый раствор $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ сам по себе кислый – его pH 4.4 (это значение – промежуточное между $\text{p}K_2$ и $\text{p}K_3$ ЭДТА – можно получить по формуле для pH амфолита: $[\text{H}^+] = \sqrt{K_2K_3} = 10^{-4.4}$. Для решения оно не требуется). Как видно из п. 2а, при комплексообразовании по реакции $(\text{Ca, Mg})^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightarrow (\text{Ca, Mg})\text{Y}^{2-} + 2\text{H}^+$ среда становится еще более кислой, поэтому в растворе будут присутствовать H_2Y^{2-} и его

52-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2018	Минск
II теоретический тур	Решения

монопротонированная форма – H_3Y^- . Рассчитаем их концентрации. Добавили ЭДТА: $30 \text{ л} \cdot 1.00 \text{ М} / 10^3 \text{ л} = 30 \text{ мМ}$, тогда избыток ЭДТА после образования комплексов металлов составит: $30.0 - (2.9 + 2.0) = 25.1 \text{ мМ}$. При взаимодействии с ионами металлов по вышеприведенной реакции образуется двукратное количество ионов водорода: $2 \cdot (2.9 + 2.0) = 9.8 \text{ мМ}$, часть которых прореагирует с гидрокарбонатом (0.9 мМ), который перейдет в CO_2 , а $9.8 - 0.9 = 8.9 \text{ мМ}$ H^+ вступят в реакцию с избытком H_2Y^{2-} с образованием 8.9 мМ H_3Y^- , при этом останется $25.1 - 8.9 = 16.2 \text{ мМ}$ H_2Y^{2-} (где 25.1 мМ – общая концентрация ЭДТА, не связанного с металлами). Итак, рН будет определяться H_3Y^- (8.9 мМ) и H_2Y^{2-} (16.2 мМ). Можно оценить рН такой смеси из выражения для второй константы кислотности ЭДТА (формула Гендерсона-Хассельбаха): $K_2 = [\text{H}^+][\text{H}_2\text{Y}^{2-}] / [\text{H}_3\text{Y}^-]$, откуда $[\text{H}^+] = K_2 \cdot [\text{H}_3\text{Y}^-] / [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] = 2.1 \cdot 10^{-3} \cdot 8.9 / 16.2 = 1.2 \cdot 10^{-3}$, **рН 2.9** (2 балла). Растворенный CO_2 при такой кислотности не повлияет на рН. В этом расчете мы пренебрегли некоторым количеством H_4Y , которое будет присутствовать при рН 2.9. Однако полученный результат является чисто расчетным, и на самом деле столь низкое значение рН при вводе ЭДТА достигнуто не будет. Причина этого в том, что кислотность раствора значительно повышается при комплексообразовании, которое поэтому не будет полным (комплексы кальция и магния с ЭДТА в кислой среде неустойчивы).

с. При добавлении щелочи практически весь CO_2 перейдет в гидрокарбонат (можно показать, что при рН 8.0 именно эта форма угольной кислоты преобладает). По условию, CO_2 не улетучивался; тогда его концентрация – **1.8 мМ**. Кроме того, должно выполняться соотношение $K_3 = [\text{H}^+][\text{HY}^{3-}] / [\text{H}_2\text{Y}^{2-}]$, или $6.9 \cdot 10^{-7} = 1 \cdot 10^{-8} \cdot [\text{HY}^{3-}] / [\text{H}_2\text{Y}^{2-}]$, или $[\text{HY}^{3-}] / [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] = 69$ (т.е. почти весь ЭДТА при рН 8.0 существует в виде HY^{3-}). Тогда при общей концентрации *свободного* ЭДТА, равной 25.1 мМ (см. пред. пункт), нужно иметь 0.36 мМ H_2Y^{2-} и 24.74 мМ HY^{3-} . До добавления щелочи имелось 8.9 мМ H_3Y^- и 16.2 мМ H_2Y^{2-} (1 балл), тогда щелочи потребуется: 8.9 ммоль на перевод всего H_3Y^- в H_2Y^{2-} и 24.74 мМ на перевод H_2Y^{2-} в HY^{3-} (при этом останутся требуемые 0.36 мМ H_2Y^{2-}), итого **33.7 мМ** (1 балл), а вместе со щелочью, затраченной на CO_2 , это составит **35.5 мМ**, или 35.5 л 1 М щелочи на кубометр смеси (1 балл, всего 3 балла).

Задача 2 (автор Кандаскалов Д.В.)

1. Используя уравнение (1), мы можем выразить потенциал через рН растворов:

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

Имея два пробных раствора, получим систему из двух уравнений:

$$\begin{cases} 0.2094 = S \cdot (pH_{\text{внутр}} - 4.00) \\ 0.0352 = S \cdot (pH_{\text{внутр}} - 7.00) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} pH_{\text{внутр}} = \frac{0.2094}{S} + 4.00 \\ pH_{\text{внутр}} = \frac{0.0352}{S} + 7.00 \end{cases}$$

52-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2018	Минск
II теоретический тур	Решения

В результате мы можем найти параметр S и pH внутреннего раствора:

$$\frac{0.0352}{S} + 7.00 = \frac{0.2094}{S} + 4.00 \Rightarrow S = 0.0581 \Rightarrow pH_{внутр} = 7.604$$

(1 балл за каждый правильный ответ, всего 2 балла).

2. 2018% ошибки в измерении концентрации получается в связи с присутствием ионов Na^+ , что увеличивает общую концентрацию ионов. Для ошибки измерения концентрации мы имеем следующее выражение:

$$\chi = \frac{[H^+]_{иссл} + k_{H/Na} \cdot [Na^+]}{[H^+]_{иссл}} \cdot 100\% = 2018\%$$

В результате получим: (2.5 балла)

$$\frac{2018-100}{100} \cdot [H^+]_{иссл} = k_{H/Na} \cdot [Na^+] \Rightarrow 19.18 \cdot \frac{K_w}{[OH^-]} = k_{H/Na} \cdot [Na^+] \Rightarrow$$

$$k_{H/Na} = 19.18 \cdot \frac{K_w}{[OH^-]^2} = 19.18 \cdot \frac{10^{-14}}{0.2018^2} = 4.71 \cdot 10^{-12}$$

3. На диаграмме мы видим 4 кривые, каждая из которых соответствует одной из А-содержащих частиц. Учитывая, что одна форма является полностью депротонированной, кислота H_nA трехосновна ($n=3$) и имеет следующие формы: H_3A , H_2A^- , HA^{2-} , A^{3-} (1 балл).

4. С учетом того, что при низких pH концентрация протонов велика, то чем левее на диаграмме находится форма, тем больше протонов она должна содержать. Таким образом, слева направо мы имеем графики, соответственно, для частиц: H_3A , H_2A^- , HA^{2-} , A^{3-} . (0.25 балла за каждый правильный ответ, всего 1 балл).

5. Зная рассчитанные параметры, можем рассчитать pH этих двух растворов. Для раствора средней соли с учетом селективности к ионам натрия (1 балл):

$$\begin{aligned} \Delta E &= 0.0581 \cdot \log \frac{[H^+]_{иссл} + k_{H/M} \cdot [M^+]}{[H^+]_{внутр}} \Rightarrow \\ -0.2376 &= 0.0581 \cdot \log \frac{[H^+]_{иссл} + 4.71 \cdot 10^{-12} \cdot 0.1 \cdot 3}{10^{-7.604}} \Rightarrow \\ [H^+]_{иссл} &= 6.17 \cdot 10^{-13} \Rightarrow pH = 12.21 \end{aligned}$$

Для раствора кислой соли можно пренебречь селективностью к ионам натрия, так как второй член в числителе будет на 7–8 порядков меньше, чем первый (1 балл):

$$0.1803 = 0.0581 \cdot (7.604 - pH_{иссл}) \Rightarrow pH_{иссл} = 4.50 \quad A^{3-} + HON \Leftrightarrow HA^{2-} + OH^-$$

$$K_3 = \frac{[HA^{2-}] \cdot [OH^-]}{[A^{3-}]} = \frac{[HA^{2-}] \cdot [OH^-] \cdot [H^+]}{[A^{3-}] \cdot [H^+]} = \frac{K_w}{K_3} \Rightarrow$$

$$\frac{K_w}{K_3} = \frac{[OH^-]^2}{[A^{3-}]_0 - [OH^-]} \Rightarrow K_3 = K_w \cdot \frac{[A^{3-}]_0 - [OH^-]}{[OH^-]^2}$$

52-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2018	Минск
II теоретический тур	Решения

$$K_3 = 10^{-14} \cdot \frac{0.1 - 10^{-1.79}}{(10^{-1.79})^2} = 3.18 \cdot 10^{-12} = pK_3 = 11.50$$

Таким образом, мы нашли третью константу диссоциации кислоты:

$$K_3 = \frac{[A^{3-}] \cdot [H^+]}{[HA^{2-}]}$$

При равенстве концентраций получим:

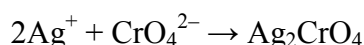
$$[A^{3-}] = [HA^{2-}] \Rightarrow K_3 = [H^+] \Rightarrow pK_3 = pH$$

Графически равенство этих концентраций соответствует пересечению третьей и четвертой кривой. Значит, эта точка пересечения на графике соответствует pH 11.50.

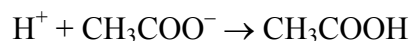
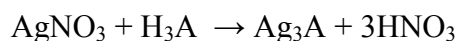
Относительно кислой соли: это может быть либо Na_2HA , либо NaN_2A . Графически pH кислых солей соответствует максимальному содержанию данного иона в растворе: HA^{2-} или H_2A^- . Из графика видно, что двузамещенная соль Na_2HA не может иметь pH 4.50, так как в таком случае левая часть распределительной диаграммы зашла бы за pH -20 или даже -30. Таким образом, кислая соль – это NaN_2A , и максимум концентрации H_2A^- соответствует pH 4.50. Это же значение является средним арифметическим pK_1 и pK_2 , что позволит более точно найти максимум второй кривой.

Имея эти две точки на графике (pH 4.50 и 11.50), мы можем восстановить шкалу pH, зная, что каждое пересечение двух кривых дает соответствующее pK (аналогично вышеприведенному примеру). В результате мы получаем графически $pK_1=2.0$, $pK_2=7.0$ и $pK_3=11.5$, откуда $K_1=10^{-2.0}$, $K_2=10^{-7.0}$, $K_3=10^{-11.5}$. (по 1 баллу за каждый правильный ответ, всего 5 баллов за вопрос).

6. Хромат натрия служит индикатором, так как при полном осаждении Ag_3A образуется характерный желтый осадок хромата серебра:



Ацетат натрия необходим для нейтрализации раствора, так как при титровании образуется сильная кислота (0.75 балла за каждую реакцию, всего 1.5 балла):



7. Рассчитаем количество кислоты $H_3A \cdot 0.5H_2O$, которое находится в аликвоте, исходя из вышеприведенного уравнения реакции. Средний объем раствора нитрата серебра составляет 12.175 мл (третье титрование не учитываем, считая выбросом). Количество нитрата серебра составляет:

$$v(AgNO_3) = C_M(AgNO_3) \cdot V = 0.500 \cdot 0.012175 = 6.0875 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

По уравнению количество кислоты H_3A в три раза меньше: $2.0292 \cdot 10^{-3}$ моль, тогда в начальном растворе количество кислоты будет $1.0145 \cdot 10^{-2}$ моль. Можем рассчитать ее молекулярную массу:

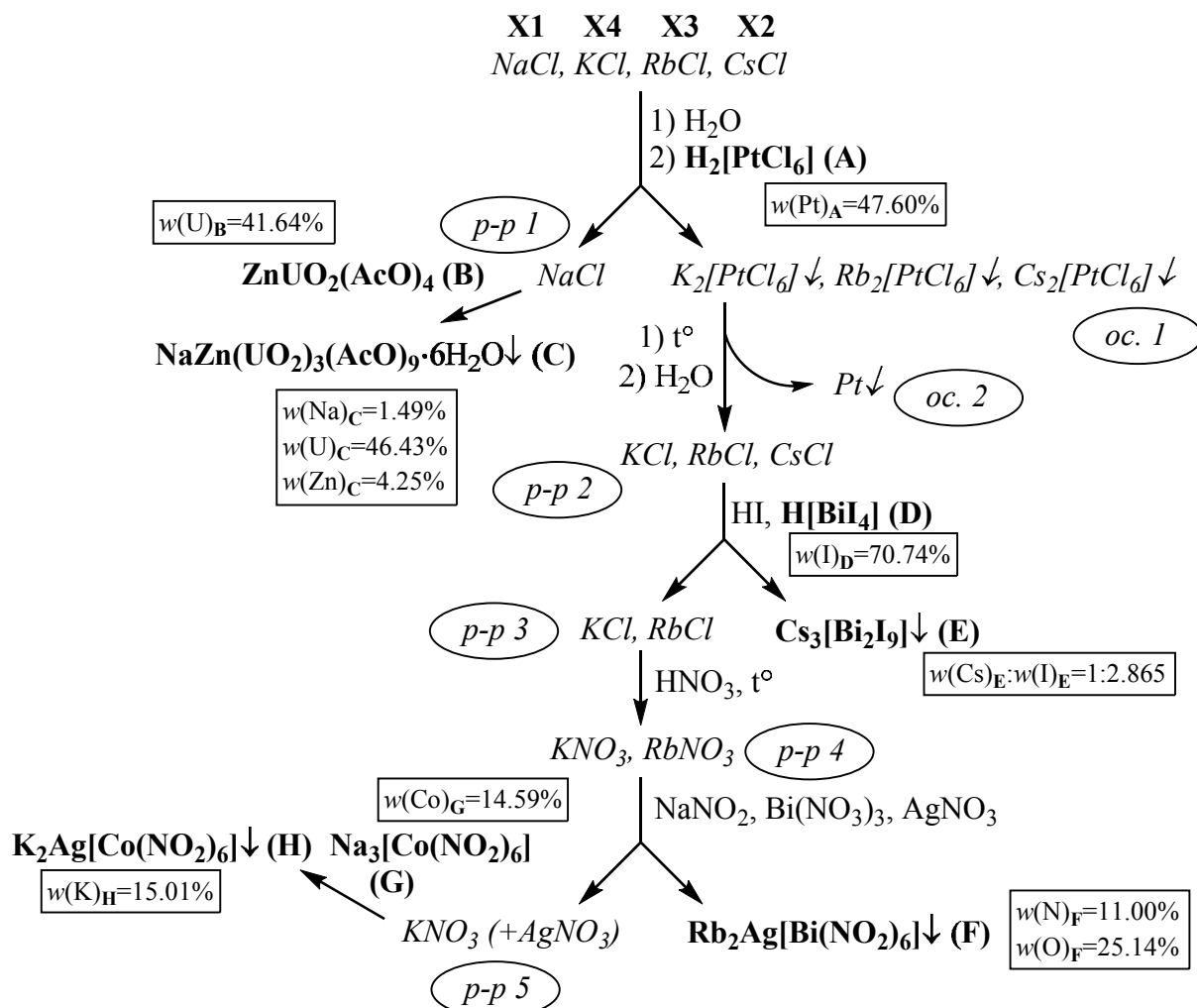
$$M(H_3A \cdot 0.5H_2O) = \frac{m(H_3A \cdot 0.5H_2O)}{v(H_3A \cdot 0.5H_2O)} = \frac{1.53}{1.0145 \cdot 10^{-2}} = 150.8 \text{ г/моль}$$

Таким образом, молекулярная масса безводной кислоты составляет 141.8 г/моль. Учитывая, что кислота неорганическая, мы можем записать ее формулу как $(HO)_3XO_m$.

При $m = 1$ получим $M_X = 74.8$, т.е. H_3AsO_4 ; большие значения m не дают осмысленных результатов (1 балл за молекулярную массу кислоты, 1 балл за формулу, всего 2 балла).

Задача 3 (автор Швед А.М.)

1. Ответ, представленный в виде схемы:



Задачу можно начинать решать с любого блока – определение элементов **X1–X4** независимо. Здесь же приведено последовательное определение состава неизвестных соединений в том порядке, в котором они упоминаются в задаче.

Металлы платиновой группы – это шесть элементов: Ru, Rh, Pd, Os, Ir и Pt. Хорошо известно, что кислотными свойствами обладают достаточно устойчивые хлоридные комплексы данных элементов, ярким представителем среди которых является гексахлорплатиновая кислота – $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$. Данное соединение и является искомым реагентом **A**, что можно проверить по массовой доле платины:

$$w(\text{Pt})_{\text{H}_2[\text{PtCl}_6]} = \frac{195.08}{1.01 \cdot 2 + 195.08 + 35.45 \cdot 6} = 0.4760 \text{ (47.60\%)}$$

Если же возникли трудности с определением состава **A**, то можно представить его формулу как $\text{H}_n[\text{MeCl}_m]$, где Me – металл из ряда платиновых. Тогда можно выразить, например, m :

$$w(\text{Me})_{\text{A}} = \frac{M}{1.01n + M + 35.45m} = 0.4760 \Rightarrow m = \frac{1.101M - 1.01n}{35.45},$$

где M – относительная атомная масса Me. Очевидно, что m и n – небольшие целые числа, причём $m > n$. Тогда подставляя известные M и n , например, от 1 до 4, получаем возможные значения m :

$n \backslash Me$	Ru ($M=101.07$)	Rh ($M=102.91$)	Pd ($M=106.42$)	Os ($M=190.23$)	Ir ($M=192.22$)	Pt ($M=195.08$)
1	3.11	3.17	3.28	5.88	5.94	6.03
2	3.08	3.14	3.25	5.85	5.91	6.00
3	3.05	3.11	3.22	5.82	5.88	5.97
4	3.03	3.08	3.19	5.79	5.86	5.94

Единственный удовлетворительный ответ – $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$. Тогда осадок **I**, вероятно, представляет собой смесь нерастворимых гексахлорплатинатов металлов **X2–X4**, т.к. только **X1** остаётся в растворе **I**.

Реагент **B** содержит ацетат-ионы, а также цинк и уран, причём для последнего известны такие устойчивые в водном растворе ионы, как уранил-ионы – UO_2^{2+} . Также можно вспомнить такой реагент для качественного анализа, как цинкуранилацетат. В любом случае, допуская, что на **B** приходится 1 атом U, можно рассчитать остаток, приходящийся на остальные элементы: $\frac{238.03}{0.4164} - 238.03 = 333.61$. Вычитая атомную массу цинка (Zn^{2+}), получаем: $333.61 - 65.39 = 268.22$, что приходится на 4 ацетат-иона (CH_3COO^-), и остаётся ещё $268.22 - 59.05 \cdot 4 = 32.02$, т.е. как раз 2 кислорода, которые вместе с ураном дают необходимый в данном случае для баланса зарядов двухзарядный катион UO_2^{2+} . Таким образом, **B** – $\text{ZnUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$.

Далее можно вспомнить, что цинкуранилацетат часто упоминается как реагент для осаждения ионов натрия. Это можно показать и расчётом. Так как уран – тяжёлый элемент, то вероятнее всего, что самая большая массовая доля металла в **C** (46.43%) приходится

52-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2018	Минск
II теоретический тур	Решения

именно на уран. Тогда на цинк приходится одно из двух оставшихся значений, т.е. можно рассчитать соотношение атомов U и Zn в тройной соли С:

$$U : Zn = \frac{46.43}{238.03} : \frac{1.49}{65.39} = 8.56 : 1 \quad \text{или} \quad U : Zn = \frac{46.43}{238.03} : \frac{4.25}{65.39} = 3.00 : 1.$$

Больше всего подходит второй вариант, тогда молекулярную массу С можно рассчитать либо по урану, либо по цинку (различие возникает лишь из-за исходного округления массовых долей элементов):

$$M_r(\text{C}) = \frac{3 \cdot 238.03}{0.4643} = 1537.99 \quad \text{или} \quad M_r(\text{C}) = \frac{65.39}{0.0425} = 1538.59.$$

Тогда 1.49% – массовая доля металла **X1**, что позволяет оценить его относительную атомную массу:

$$A_r(\text{X1}) = 0.0149 \cdot 1537.99 / k = 22.92 / k \quad \text{или} \quad A_r(\text{X1}) = 0.0149 \cdot 1538.59 = 22.92 / k,$$

где k – число атомов **X1** в С. Единственный удовлетворительный ответ получается при $k = 1$, тогда **X1** = **Na**, а в состав С, помимо Na^+ , Zn^{2+} , 3 ионов UO_2^{2+} и 6 молекул H_2O , судя по зарядам, должно входить 9 ионов CH_3COO^- . Тогда С имеет состав **NaZn(UO₂)₃(CH₃COO)₉·6H₂O**, а его молекулярная масса составит:

$$M_r = 22.99 + 65.39 + 3 \cdot (238.03 + 32) + 9 \cdot 59.05 + 6 \cdot 18.02 = 1538.04,$$

что соотносится с ранее полученными значениями.

Таким образом, в первом блоке задачи верными будут ответы: **X1** = Na, соответствующий исходный хлорид – NaCl (1 балл), А = $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ (0.75 балла), В = $\text{ZnUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ (0.75 балла), С = **NaZn(UO₂)₃(CH₃COO)₉·6H₂O** (0.75 балла).

Как уже было выше сказано, *осадок 1* – вероятно, смесь нерастворимых гексахлорплатинатов металлов **X2** – **X4**. Тогда металлический *осадок 2* – ни что иное, как платина (Pt), а в *раствор 2* перешли оставшиеся хлориды металлов.

Комплексная кислота **D** содержит водород, висмут и йод. Правильный ответ можно подобрать и сразу, подтвердив его проверкой массовой доли, но покажем подробное решение. Формулу **D** представим, как $\text{H}_a[\text{Bi}_b\text{I}_c]$, где a , b и c – небольшие натуральные числа, и выразим a :

$$w(\text{I})_{\text{D}} = \frac{126.90c}{1.01a + 208.98b + 126.90c} = 0.7074 \Rightarrow a = \frac{52.49c - 208.98b}{1.01}.$$

Числитель данного выражения, очевидно, должен быть положительным, тогда при $b = 1$ значение c должно равняться как минимум 4, но тогда и получается, что

$$a = \frac{52.49 \cdot 4 - 208.98}{1.01} = 0.97 \approx 1,$$

т.е. **D** – **H[BiI₄]** – тетраiodовисмутат (III) водорода.

52-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2018	Минск
II теоретический тур	Решения

Более сложный состав и строение имеет вещество **E**. Это также комплексный йодид висмута, но уже с катионами металла **X2**. По описанию строения аниона можно определить его состав: октаэдр, о котором идёт речь – это, очевидно, $[\text{BiI}_6]^{3-}$. Тогда при соединении двух таких октаэдров вершинами (через атом йода), анион будет иметь состав $[\text{Bi}_2\text{I}_{11}]^{5-}$; если будет общее ребро – $[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]^{4-}$; через грань – $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$ (структуру см. в п. 2). Тогда **E** можно представить формулой $(\text{X2})_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]_d$, где d – валентность **X2**. Тогда:

$$\frac{w(\text{X2})_{\text{E}}}{w(\text{I})_{\text{E}}} = \frac{A_r(\text{X2}) \cdot 3}{126.90 \cdot 9d} = \frac{1}{2.865} \Rightarrow A_r(\text{X2}) = 132.88d.$$

При $d = 1$ получаем, что **X2** – **Cs**, тогда **E** – $\text{Cs}_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]$.

Таким образом, во втором блоке задачи верными являются ответы: **X2** = **Cs**, соответствующий исходный хлорид – **CsCl** (1 балл), **D** = $\text{H}[\text{BiI}_4]$ (0.75 балла), **E** = $\text{Cs}_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]$ (0.75 балла).

Упаривание с азотной кислотой *раствора 3*, содержащего уже, видимо, хлориды только металлов **X3** и **X4**, переводит эти хлориды в нитраты, т.е. *раствор 4* – это раствор нитратов **X3** и **X4**. Добавление к нему NaNO_2 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и AgNO_3 приводит к выпадению комплексной соли висмута **F**. Так как из числа анионов в системе присутствуют только нитрит и нитрат, то в качестве лиганда должен выступать один из них. Более вероятно, конечно, образование нитритного комплекса, т.е. анион **F**, скорее всего, будет иметь состав $[\text{Bi}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$. Это можно проверить по соотношению массовых долей азота и кислорода в **F**:

$$\text{N} : \text{O} = \frac{11.00}{14.01} : \frac{25.14}{16.00} = 1 : 2.00 = 6 : 12,$$

что подтверждает сделанное предположение. Такое соотношение элементов исключает также вариант с наличием кристаллизационной воды в **F**. Теперь можно найти молекулярную массу **F**, используя массовую долю азота или кислорода, а также в предположении, что на **F** приходится всего один анион $[\text{Bi}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$:

$$M_r(\text{F}) = \frac{6 \cdot 14.01}{0.1100} = 764.18 \quad \text{или} \quad M_r(\text{F}) = \frac{12 \cdot 16.00}{0.2514} = 763.72.$$

Теперь стоит проанализировать добавленные к *раствору 4* реагенты: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ – источник ионов висмута, входящих в состав аниона **F**, NaNO_2 – источник нитрит-ионов, образующих комплекс с висмутом, тогда AgNO_3 также должен вносить свой вклад в состав **F**. Это может объясняться только присутствием ионов Ag^+ в структуре **F** помимо катионов металла **X3**. Тогда возможные варианты: $(\text{X3})\text{Ag}[\text{Bi}(\text{NO}_2)_6]$ (**X3** – двухзарядный), $(\text{X3})_2\text{Ag}[\text{Bi}(\text{NO}_2)_6]$ и $(\text{X3})\text{Ag}_2[\text{Bi}(\text{NO}_2)_6]$ (**X3** – однозарядный).

Вычитая массу, приходящуюся на $[\text{Bi}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, из молекулярной массы **F**, получаем молекулярную массу, приходящуюся на катионы:

$$764.18 - 208.98 - 46.01 \cdot 6 = 279.14 \quad \text{или} \quad 763.72 - 208.98 - 46.01 \cdot 6 = 278.68.$$

Вычтем теперь отсюда относительную атомную массу **Ag**:

52-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2018	Минск
II теоретический тур	Решения

$$279.14 - 107.87 = 171.27 \quad \text{или} \quad 278.68 - 107.87 = 170.81.$$

Металлов с такой относительной атомной массой нет, т.е. вариант **(X3)Ag[Bi(NO₂)₆]** не подходит. Если же проверить второй вариант – **(X3)₂Ag[Bi(NO₂)₆]**:

$$A_r(\mathbf{X3}) = 171.27 / 2 = 85.64 \quad \text{или} \quad A_r(\mathbf{X3}) = 170.81 / 2 = 85.41,$$

то подходит рубидий. Третий вариант – **(X3)Ag₂[Bi(NO₂)₆]** – также не подходит, т.к. в этом случае:

$$A_r(\mathbf{X3}) = 171.27 - 107.87 = 63.40 \quad \text{или} \quad A_r(\mathbf{X3}) = 170.81 - 107.87 = 62.94$$

и подходящих вариантов для металла **X3** нет. Значит единственный возможный вариант **X3** – **Rb**, тогда **F** – **Rb₂Ag[Bi(NO₂)₆]**.

Таким образом, в третьем блоке задачи верными являются ответы: **X3** – Rb, соответствующий исходный хлорид – RbCl (1 балл), **F** = Rb₂Ag[Bi(NO₂)₆] (0.75 балла). (Теперь просматривается идея задачи – качественный анализ смеси хлоридов щелочных металлов.)

Наконец, определим последний металл **X4**. Реагент **F** – комплексная натриевая соль кобальта. Уже может быть понятно, что это гексанитристокобальтат натрия, реагент для осаждения ионов калия, что соотносится с озвученной выше идеей задачи. К такому же ответу можно прийти с помощью расчётов. Так, представим **F** в виде Na_x[CoL_y], где $x + 2 = y$ (комплекс Co²⁺) или $x + 3 = y$ (комплекс Co³⁺), а $y = 4$ либо $y = 6$ (характерные координационные числа кобальта, L – монодентатный анионный лиганд). Тогда молекулярная масса L:

$$M_r(L) = \left(\frac{58.93}{0.1459} - 58.93 - 22.99x \right) \frac{1}{y} = \frac{344.98 - 22.99x}{y}$$

F	Na ₂ [CoL ₄]	Na ₄ [CoL ₆]	Na[CoL ₄]	Na ₃ [CoL ₆]
$M_r(L)$	74.75	42.17	80.50	46.00

Наиболее вероятен последний вариант, так как ему в точности соответствует нитрит-ион, т.е. комплекс **G** – **Na₃[Co(NO₂)₆]**.

Для определения **H** и **X4** стоит обратить внимание на фразу «в присутствии оставшегося в растворе нитрата серебра», что снова указывает на вхождение ионов Ag⁺ в состав уже комплекса **H**. Тогда его состав можно выразить в виде формул **(X4)Ag[Co(NO₂)₆]**, **(X4)₂Ag[Co(NO₂)₆]** или **(X4)Ag₂[Co(NO₂)₆]** по аналогии с вариантами для **F**. Для первого варианта:

$$A_r(\mathbf{X4}) = (107.87 + 58.93 + 6 \cdot 46.01) \left(\frac{1}{1 - 0.1501} - 1 \right) = 78.21.$$

Двухзарядных металлов с такой относительной атомной массой нет, поэтому этот вариант не подходит. Для второго варианта $A_r(\mathbf{X4})$ будет в 2 раза меньше, чем для первого, т.е.

52-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2018	Минск
II теоретический тур	Решения

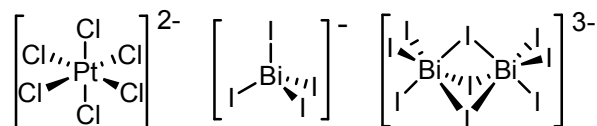
$A_r(\mathbf{X4}) = 78.21/2 = 39.11$, что соответствует калию и коррелирует с идеей задачи. Третий вариант также не подходит, т.к. в этом случае:

$$A_r(\mathbf{X4}) = (2 \cdot 107.87 + 58.93 + 6 \cdot 46.01) \left(\frac{1}{1 - 0.1501} - 1 \right) = 97.26,$$

а однозарядных металлов с такой относительной атомной массой нет. Тогда $\mathbf{X4} - \mathbf{K}$, а $\mathbf{H} - \mathbf{K}_2\mathbf{Ag}[\mathbf{Co}(\mathbf{NO}_2)_6]$.

Таким образом, в четвёртом блоке задачи верными будут ответы: $\mathbf{X4} = \mathbf{K}$, соответствующий исходный хлорид – \mathbf{KCl} (1 балл), $\mathbf{G} = \mathbf{Na}_3[\mathbf{Co}(\mathbf{NO}_2)_6]$ (0.75 балла), $\mathbf{H} = \mathbf{K}_2\mathbf{Ag}[\mathbf{Co}(\mathbf{NO}_2)_6]$ (0.75 балла, всего за п. 1 – 10 баллов).

2. Структурные формулы комплексных анионов соединений: $\mathbf{A} - [\mathbf{PtCl}_6]^{2-}$ (октаэдр, 0.75 балла), $\mathbf{D} - [\mathbf{BiI}_4]^-$ (тетраэдр, 0.75 балла) и $\mathbf{E} - [\mathbf{Bi}_2\mathbf{I}_9]^{3-}$ (два октаэдра с общей гранью, 1.5 балла, всего за п. 2 – 3 балла).



3. Уравнения реакций (всего за п. 3 – 2 балла):

- $2\mathbf{KCl} + \mathbf{H}_2[\mathbf{PtCl}_6] = \mathbf{K}_2[\mathbf{PtCl}_6]\downarrow + 2\mathbf{HCl}$ (0.1 балла)
- $2\mathbf{RbCl} + \mathbf{H}_2[\mathbf{PtCl}_6] = \mathbf{Rb}_2[\mathbf{PtCl}_6]\downarrow + 2\mathbf{HCl}$ (0.1 балла)
- $2\mathbf{CsCl} + \mathbf{H}_2[\mathbf{PtCl}_6] = \mathbf{Cs}_2[\mathbf{PtCl}_6]\downarrow + 2\mathbf{HCl}$ (0.1 балла)
- $2\mathbf{NaCl} + 6\mathbf{ZnUO}_2(\mathbf{CH}_3\mathbf{COO})_4 + 12\mathbf{H}_2\mathbf{O} = 2\mathbf{NaZn}(\mathbf{UO}_2)_3(\mathbf{CH}_3\mathbf{COO})_9 \cdot 6\mathbf{H}_2\mathbf{O}\downarrow + \mathbf{ZnCl}_2 + 3\mathbf{Zn}(\mathbf{CH}_3\mathbf{COO})_2$ (0.3 балла)
- $\mathbf{K}_2[\mathbf{PtCl}_6] = 2\mathbf{KCl} + \mathbf{Pt} + 2\mathbf{Cl}_2\uparrow$ (0.1 балла)
- $\mathbf{Rb}_2[\mathbf{PtCl}_6] = 2\mathbf{RbCl} + \mathbf{Pt} + 2\mathbf{Cl}_2\uparrow$ (0.1 балла)
- $\mathbf{Cs}_2[\mathbf{PtCl}_6] = 2\mathbf{CsCl} + \mathbf{Pt} + 2\mathbf{Cl}_2\uparrow$ (0.1 балла)
- $3\mathbf{CsCl} + 2\mathbf{H}[\mathbf{BiI}_4] + \mathbf{HI} = \mathbf{Cs}_3[\mathbf{Bi}_2\mathbf{I}_9]\downarrow + 3\mathbf{HCl}$ (0.3 балла)
- $\mathbf{KCl} + \mathbf{HNO}_3 = \mathbf{KNO}_3 + \mathbf{HCl}\uparrow$ (0.1 балла)
- $\mathbf{RbCl} + \mathbf{HNO}_3 = \mathbf{RbNO}_3 + \mathbf{HCl}\uparrow$ (0.1 балла)
- $2\mathbf{RbNO}_3 + 6\mathbf{NaNO}_2 + \mathbf{Bi}(\mathbf{NO}_3)_3 + \mathbf{AgNO}_3 = \mathbf{Rb}_2\mathbf{Ag}[\mathbf{Bi}(\mathbf{NO}_2)_6]\downarrow + 6\mathbf{NaNO}_3$ (0.3 балла)
- $2\mathbf{KNO}_3 + \mathbf{Na}_3[\mathbf{Co}(\mathbf{NO}_2)_6] + \mathbf{AgNO}_3 = \mathbf{K}_2\mathbf{Ag}[\mathbf{Co}(\mathbf{NO}_2)_6]\downarrow + 3\mathbf{NaNO}_3$ (0.3 балла)

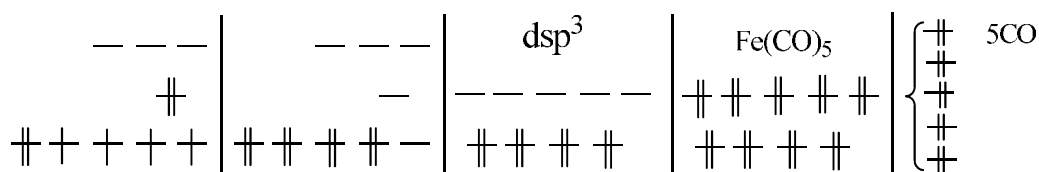
РАЗДЕЛ IV. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (авторы Розанцев Г.М., Швед Е.Н.)

1. Исходя из: $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}^+(\text{g}) = \text{NH}_4^+(\text{g})$ (A_p); $0.5\text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) - e^- = \text{NH}_4^+(\text{g})$ ($\Delta H^\circ_{\text{NH}_4^+}$); $0.5\text{H}_2(\text{g}) = \text{H}(\text{g})$ ($\Delta H^\circ_{\text{H}}$); $\text{H}(\text{g}) - e^- = \text{H}^+(\text{g})$ ($\Delta H^\circ_{\text{H}^+}$); $0.5\text{N}_2(\text{g}) + 1.5\text{H}_2(\text{g}) = \text{NH}_3(\text{g})$ ($\Delta H^\circ_{\text{NH}_3}$) и закона Гесса, находим средство к протону: $A_p = \Delta H^\circ_{\text{NH}_4^+} - \Delta H^\circ_{\text{NH}_3} - \Delta H^\circ_{\text{H}^+} - \Delta H^\circ_{\text{H}} = 664 + 46.0 - 13.6 \cdot 96.485 - 218 = -820$ кДж/моль (2 балла).

Основываясь на $\text{N}(\text{g}) + 3\text{H}(\text{g}) + \text{H}^+(\text{g}) = \text{NH}_4^+(\text{g})$ (ΔH°); $0.5\text{N}_2(\text{g}) = \text{N}(\text{g})$ ($\Delta H^\circ_{\text{N}}$), и используя $\Delta H^\circ_{\text{H}}$ и $\Delta H^\circ_{\text{H}^+}$, находим для связи N–H в NH_4^+ среднюю энергию $E_{\text{cp}} = \Delta H^\circ/4 = -(\Delta H^\circ_{\text{NH}_4^+} - \Delta H^\circ_{\text{N}} - 4\Delta H^\circ_{\text{H}} - \Delta H^\circ_{\text{H}^+})/4 = -(664 - 473 - 4 \cdot 218 - 13.6 \cdot 96.458)/4 = 498$ кДж/моль (2 балла, всего 4 балла).

2. В карбониле $\text{Me}(\text{CO})_a$: $W_C = 12a \cdot 100/(A_{\text{Me}} + 28a) = 30.6$; $A_{\text{Me}} = 39.2a - 28a = 11.2a$; при $a = 5$ $A_{\text{Me}} = 56$ г/моль. Тогда $\text{Me} - \text{Fe}$; карбонил – $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (2 балла)



возбуждение гибридизация образование связи

3. Исходя из $\text{C}(\text{s}) + 0.5\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g})$ ($\Delta H^\circ_{\text{CO}}$); $\text{Fe}(\text{s}) = \text{Fe}(\text{g})$ ($\Delta H^\circ_{\text{Fe}}$)

$\text{Fe}(\text{s}) + 5\text{C}(\text{s}) + 2.5\text{O}_2(\text{g}) = \text{Fe}(\text{CO})_5(\text{g})$ ($\Delta H^\circ_{\text{Fe}(\text{CO})_5}$), находим энтальпию

$\text{Fe}(\text{g}) + 5\text{CO}(\text{g}) = \text{Fe}(\text{CO})_5(\text{g})$, $\Delta H^\circ_x = \Delta H^\circ_{\text{Fe}(\text{CO})_5} - 5\Delta H^\circ_{\text{CO}} - \Delta H^\circ_{\text{CO}} = -732 + 5 \cdot 110 - 424 = -606$ кДж/моль (1 балл) и среднюю энергию связи $E_{\text{cp}} = -\Delta H^\circ_x/5 = 606/5 = 121$ кДж/моль (1 балл). При расчете не учтено возбуждение атома железа ($3d^6 4s^2 p^0$) в ($3d^8 4s^0 p^0$) (ΔH°)* = $251 \cdot 5 - 606 = 900$ кДж/моль (1 балл, всего 3 балла)

4. Потенциальная энергия $U = U_{\text{kd}} + U_{\text{kid}} + U_{\text{dd}} + U_{\text{va}} = -1395 - 897 + 513 + 407 = -1372$ кДж/моль (0.5 балла). Средняя энергия связи $E_{\text{cp}} = -U/6 = 1372/6 = 229$ кДж/моль (0.5 балла, всего 1 балл)

5. Расстояние между катионами $r = 2(r_{\text{Fe}^{2+}} + D_{\text{H}_2\text{O}}) = 2(0.83 + 2.76) = 7.18$ Å или $7.18 \cdot 10^{-10}$ м. $k = N_A e^2 / (4\pi\epsilon_0) = 6.02 \cdot 10^{23} (1.602 \cdot 10^{-19})^2 / (4 \cdot 3.14 \cdot 8.854 \cdot 10^{-12}) = 1.389 \cdot 10^{-4}$ (0.5 балла). Зная r и k , вычисляем термодинамические функции: $\Delta H^\circ_{\text{B}} = -1.389 \cdot 10^4 \cdot 2^2 \cdot (1 - 1/78 + 0.356 \cdot 298/78^2) / 7.18 \cdot 10^{-10} = -777389$ Дж/моль или -777.4 кДж/моль (0.5 балла). $\Delta S^\circ_{\text{B}} = -1.389 \cdot 10^{-4} \cdot 2^2 \cdot 0.356 / (78^2 \cdot 7.18 \cdot 10^{-10}) = -45.3$ Дж/(моль·K) (0.5 балла). $\Delta G^\circ_{\text{B}} = \Delta H^\circ_{\text{B}} - T\Delta S^\circ_{\text{B}} = -777.4 + 45.3 \cdot 298 \cdot 10^{-3} = -763.9$ (кДж/моль) (0.5 балла, всего 2 балла)

6. Исходя из $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ (ΔH°_i), $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}(\text{g}) = \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}(\text{aq})$ ($\Delta H^\circ_{\text{B}}$) и $\text{Fe}^{2+}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}(\text{aq})$ ($\Delta H^\circ_{\text{g}}$), находим энтальпию для $\text{Fe}^{2+}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}(\text{g})$,

52-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2018	Минск
II теоретический тур	Решения

$\Delta H^\circ_x = \Delta H^\circ_g - 6\Delta H^\circ_1 - \Delta H^\circ_B$. $\Delta H^\circ_x = -1958.1 - 6 \cdot 44 + 777.4 = -1444.7$ кДж/моль (1 балл) и среднюю энергию связи $E_{\text{ср}} = -\Delta H^\circ_x/6 = 1444.7/6 = 241$ кДж/моль (0.5 балла, всего 1.5 балла)

7. Не учтена энергия стабилизации кристаллическим полем. В случае конфигураций d^0 , d^{10} , d^5 (слабое поле) энергия стабилизации кристаллическим полем $E = 0$, а для Fe^{2+} она равна $E = 5(241 - 229) = 60$ кДж/моль (1.5 балла)

Задача 2 (авторы Лукьянова М.А., Карпушкин Е.А.)

1. ОН, Н, TiCl_3 , VO_2 (по 0.5 балла за правильный выбор, -0.5 балла за неправильный выбор, максимум 2 балла)

2. Кинетическая схема:



Концентрация радикалов стационарна, значит скорости их гибели и генерации равны

$$GI\rho = 2k[\text{R}\cdot]^2$$

$$[\text{R}\cdot] = \sqrt{\frac{GI\rho}{2k}} = \sqrt{\frac{2 \frac{\text{радикал}}{100\text{эВ}} / 1.6 \cdot 10^{-19} \frac{\text{Дж}}{\text{эВ}} / 100 / 6.02 \cdot 10^{23} \frac{\text{радикал}}{\text{моль}} \cdot 10 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}\cdot\text{с}} \cdot 1 \frac{\text{кг}}{\text{л}}}{2 \cdot 10^{10} \frac{\text{л}}{\text{моль}\cdot\text{с}}} = 1.02 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

$$n(\text{R}\cdot) = 10 \cdot 10^{-6} \text{ л} \cdot 1.02 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л} = 1.02 \cdot 10^{-13} \text{ моль}$$

$$N(\text{R}\cdot) = 1.02 \cdot 10^{-13} \text{ моль} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 6.13 \cdot 10^{10}$$

Полученное значение находится за пределами чувствительности ЭПР спектрометра (2 балла за расчет, 0.5 балла за сравнение, итого 2.5 балла)

3. Радиационно-химический выход по определению $G = N_{\text{рад}}/E$. Во время облучения образцом поглощена энергия (принимая во внимание геометрию образца) $E = Itm = It\rho V =$

$$It\rho \pi \frac{d^2}{4} l = 10 \text{ Дж/кг}\cdot\text{с} \cdot 20 \cdot 60 \text{ с} \cdot 0.98 \text{ кг/л} \cdot 3.14 \cdot \frac{(0.04 \text{ дм})^2}{4} \cdot 0.15 \text{ дм} = 2.2 \text{ Дж. В стандартном}$$

образце содержится $0.150 \text{ г}/171 \text{ г/моль} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \text{ спинов/моль} = 5.3 \cdot 10^{20}$ спинов. Количество

$$\text{радикалов в образце: } N_{\text{рад}} = \frac{I_{\text{образец}}}{I_{\text{стандарт}}} N_{\text{стандарт}} = 0.0366 / 52.4 \cdot 5.3 \cdot 10^{20} = 3.7 \cdot 10^{17}.$$

Тогда радиационно-химический выход составит $G = \frac{3.7 \cdot 10^{17}}{2.2 \text{ Дж}} = 2.7$ радикала/100 эВ (2.5 балла)

4. Для расчёта коэффициента экстинкции воспользуемся законом Бугера–Ламберта–Бэра.

$A = \varepsilon cd$. Тогда $\varepsilon = A/cd$. Для нахождения ε требуется знать концентрацию радикалов в облученном образце. Объем образца $V = \pi d^2/4 l = 3.14 \cdot (0.04 \text{ дм})^2/4 \cdot 0.15 \text{ дм} = 1.9 \cdot 10^{-4} \text{ л}$.

Количество радикалов было рассчитано в предыдущем пункте: $N_{\text{рад}} = 3.7 \cdot 10^{17}$. Тогда

концентрация радикалов в образце $c = N_{\text{рад}}/N_A/V = 3.7 \cdot 10^{17}/6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}/1.9 \cdot 10^{-4} \text{ л} = 3.2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$. Тогда $\varepsilon = 1.33/3.2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}/0.4 \text{ см} = 1028 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$. (2.5 балла)

52-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2018	Минск
II теоретический тур	Решения

а) $c_{\min} = A_{\min}/\varepsilon/d = 0.01/1028 \text{ л/моль/см}/0.4 \text{ см} = 2.4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$ (1.5 балла); б) $c_{\min} = 10^{11}/6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}/1.9 \cdot 10^{-4} \text{ л} = 8.7 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}$ (1.5 балла)

5. Рассмотрим $m = 1 \text{ кг}$ полимера. В нём содержится $n = 1000 \text{ г}/100000 \text{ г/моль} = 0.01 \text{ моль}$ макромолекул. При достижении геле-дозы каждая из них должна быть сшита с двумя другими молекулами. А значит, количество радикалов, из которых образуются сшивки, должно быть в два раза больше числа макромолекул. То есть $n_{\text{рад}} = 0.02 \text{ моль}$. $G = 3 \text{ радикал}/100 \text{ эВ} = (3 \text{ радикал}/100 \text{ эВ})/1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж/эВ}/100/6.02 \cdot 10^{23} \text{ радикал/моль} = 3.11 \cdot 10^{-7} \text{ моль/Дж}$. Тогда энергия, необходимая для генерации такого количества радикалов $E = n_{\text{рад}}/G = 0.02 \text{ моль}/3.11 \cdot 10^{-7} \text{ моль/Дж} = 64.3 \text{ кДж}$. Гель-доза $D = E/m = 64.3 \text{ кДж}/1 \text{ кг} = 64.3 \text{ кДж/кг}$. (2.5 балла)

Задача 3 (автор Гулевич Д.Г.)

1. Длина волны де Бройля $\lambda = h/\sqrt{2mE_{\text{к}}}$, поэтому при одинаковой кинетической энергии вероятность туннелирования для легких частиц больше, и ряд выглядит следующим образом: $e^- > \text{H} > \text{D} > \text{C} > \text{Cl}$ (0.75 балла)

2. Заменяя λ в условии Гольданского выражением $\lambda = h/\sqrt{2mE}$, и разрешив неравенство относительно температуры, получим (2 балла):

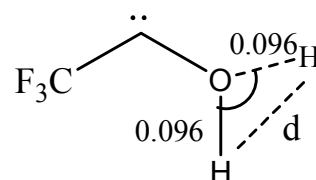
$$T_{\text{к}} = \frac{h}{k_{\text{Б}}d} \sqrt{\frac{E}{2m}}$$

3. Ширина энергетического барьера равна $d = d_0 - d_{\text{т}} = 0.320 - 0.0155 = 0.305 \text{ нм}$. После подстановки числовых значений получаем (определение d 1 балл, расчет $T_{\text{к}}$ 1 балл, всего 2 балла):

$$T_{\text{к}} = \frac{6.63 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot 3.14 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 0.320 \cdot 10^{-9}} \sqrt{\frac{0.1 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19}}{2 \cdot 30 \cdot 10^{-3} / 6.02 \cdot 10^{23}}} = 13.6 \approx 14 \text{ К}$$

4. $\ln \frac{\tau_{02}}{\tau_{01}} = \frac{E_a(T_1 - T_2)}{RT_1T_2} = \frac{8.4 \cdot 10^3 \cdot 70}{8.314 \cdot 80 \cdot 10} = 88.4$, $\tau_{02} = \tau_{01} \cdot e^{88.4} = 2.5 \cdot 10^{33} \text{ с} \approx 8 \cdot 10^{25} \text{ лет}$ (2 балла)

5. Реакция изомеризации $\text{A} \leftrightarrow \text{B}$ проводилась при облучении реакционной среды светом длиной волны 465 нм, значит, системе была сообщена энергия $E = hc/\lambda = 4.28 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 2.68 \text{ эВ}$, что в 2.4 раза превышает величину



энергетического барьера для реакции 1. Ширину барьера определим из данных о длине связи O-H. По теореме косинусов $d^2 = 0.096^2 + 0.096^2 - 2 \cdot 0.096 \cdot 0.096 \cdot \cos 111^\circ = 0.024$, $d = 0.15 \text{ нм}$. Для определения высоты барьера для реакции $\text{A} \rightarrow \text{C}$ рассчитаем значение $k = \ln 2/\tau_{1/2} = 0.693/(72 \cdot 24 \cdot 3600) = 1.11 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$. Подставляя полученное значение в формулу

для расчета k по классической теории переходного состояния, определяем $\Delta G^\ddagger = 44.4$ кДж/моль.
 $\Delta H^\ddagger = \Delta G^\ddagger + T\Delta S^\ddagger$, отсюда $\Delta H^\ddagger = 130$ кДж/моль или 1.35 эВ.

В итоге заполненная таблица выглядит следующим образом:

№	Реакция	d , нм	ΔH^\ddagger , эВ
1	$A \leftrightarrow B$	0.15	1.15
2	$A \rightarrow C$	0.13	1.35
3	$B \rightarrow C$	0.20	1.18

Вывод: туннелирование возможно для реакции 2, так как в этом случае ширина барьера наименьшая, а высота – наибольшая, и значительно превосходит величину $k_B T$ (ширина барьера 1-й реакции – 1.5 балла, расчет k 1 балл, ΔG^\ddagger 1 балл, высоты барьера 1.5 балла, определение реакции, для которой возможно туннелирование, – 2 балла, всего 7 баллов)

б. а)



б) При пиролизе образуется *цис*-трифторметилгидроксикарбен, значит он более устойчив, чем *транс*-изомер (правильное расположение каждого вещества на энергетической диаграмме по 0.25 балла, определение наиболее устойчивого изомера 0.5 балла, всего 1.25 балла)

РАЗДЕЛ V. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор Лиханов М.С.)

1. Металл **A** – Re. Это нетрудно показать из расчета состава соединения **I**:

$$m(\text{K}) = 0.1065 \cdot 1101.33 = 117.29, n(\text{K}) = 3$$

$$m(\text{Cl}) = 0.3863 \cdot 1101.33 = 425.44, n(\text{Cl}) = 12$$

$$m(\text{A}) = 0.5072 \cdot 1101.33 = 558.59 \text{ и при } n(\text{A}) = 3 M(\text{A}) = 186.2 \text{ следовательно металл } \mathbf{A} \text{ – рений.}$$

Тогда, соединение **I** – это $\text{K}_3\text{Re}_3\text{Cl}_{12}$.

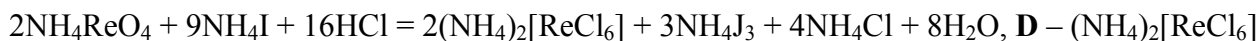
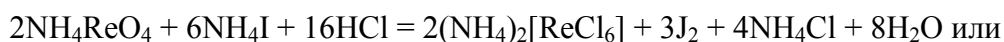
Рений реагирует с концентрированной перекисью водорода с образованием рениевой кислоты (степень окисления рения в ней максимальна):



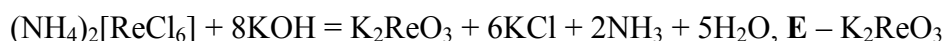
С аммиаком образуется перренат аммония, из которого в промышленности получают металлический рений:



В кислой среде перренаты могут быть восстановлены под действием сильных восстановителей, например, иодидов:



Сплавление $(\text{NH}_4)_2[\text{ReCl}_6]$ с гидроксидом калия приводит к образованию ренита калия и выделению аммиака:



Действуя жидким SOCl_2 на рениты, получают комплексы $[\text{ReCl}_6]^{2-}$, растворы которых имеют зеленый цвет:

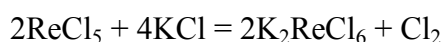


Окисление комплексов четырехвалентного рения пероксидом водорода приводит вновь к перренатам: $2\text{K}_2\text{ReCl}_6 + 10\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NH}_4\text{ReO}_4 + 4\text{KCl} + 8\text{NH}_4\text{Cl}$.

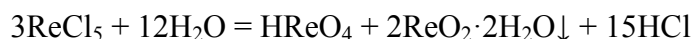
Рений образует большое количество галогенидов. При хлорировании при температуре 400°C образуется хлорид рения (**V**). Состав также нетрудно определить и из приведенного кристаллического строения: два октаэдра $[\text{ReCl}_6]$, связанных по ребру, имеют общую формулу $\text{Re}_2\text{Cl}_{10}$, откуда немедленно вытекает формула хлорида рения (**V**):



Сплавление ReCl_5 с хлоридом калия приводит к образованию K_2ReCl_6 , при этом степень окисления рения понижается с неустойчивой +5, до более устойчивой +4, что также соответствует условию задачи (в ряду **G**, **F** степень окисления рения уменьшается):



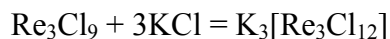
В воде хлорид рения (V) диспропорционирует на соединения с более устойчивыми степенями окисления, а именно, HReO_4 и гидратированный оксид рения (IV):



При нагревании ReCl_5 разлагается до трёхвалентного хлорида. Состав вещества **Н** также нетрудно получить «обратным» синтезом из $\text{K}_3[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]$, подсчитав степень окисления рения в нем.

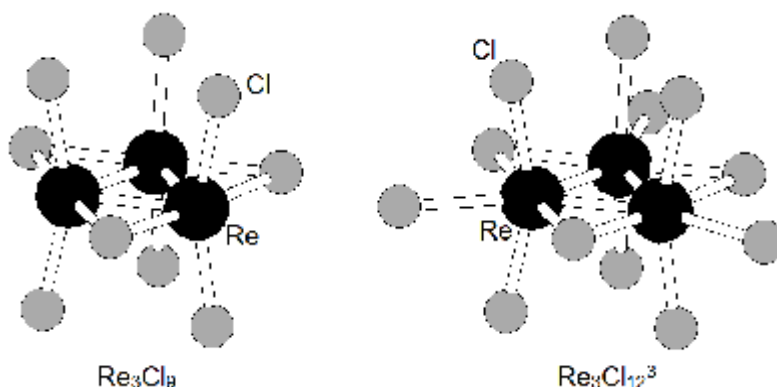


Взаимодействие с хлоридом калия в концентрированной соляной кислоте приводит к образованию красных кристаллов комплексного соединения:

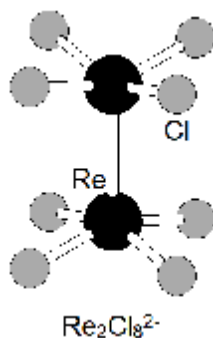


(по 0.5 балла за каждое вещество и уравнение реакции, всего 10.5 балла)

2. С учетом указанных элементов симметрии в Re_3Cl_9 и анионе $\text{Re}_3\text{Cl}_{12}^{3-}$, а также информации о наличии связей рений-рений следует то, что атомы рения образуют треугольник. Атомы хлора могут быть либо мостиковыми между атомами рения, либо концевыми, и их соотношение составляет 2:1 в Re_3Cl_9 . Учитывая, наличие плоскости зеркального отражения мостиковых атомов должно быть 3, а концевых 6, в $\text{Re}_3\text{Cl}_{12}^{3-}$ к каждому атому рения добавится еще по одному концевому атому, лежащему в плоскости треугольника (по 1.4 балла за каждую структуру, всего 2.8 балла).



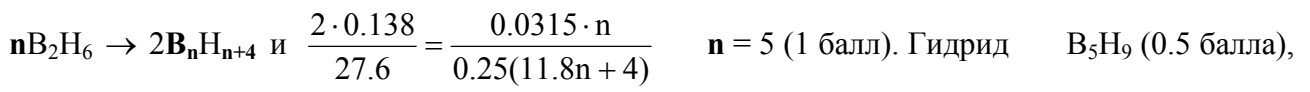
3. С учетом молярной массы состав изомера: $\text{K}_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ (0.3 балла). Диамагнетизм свидетельствует о наличии связей рений-рений в соединении. Таким образом рений образует гантель рений-рений, а атомы хлора поровну распределены между атомами металла, и анион соединения имеет следующее кристаллическое строение (1.4 балла за структуру, всего 1.7 балла):



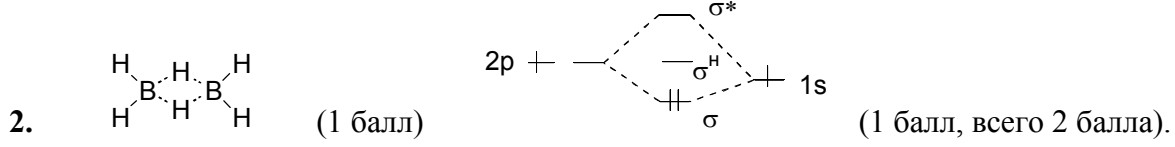
Задача 2 (авторы Розанцев Г.М., Шварцман В.Е.)

1. Для X_mH_{m+4} $w_X = \frac{mA_X}{mA_X + m + 4} = 0.783$ $A_X = 3.61 + 14.4/m$ (1 балл). При $m = 2$

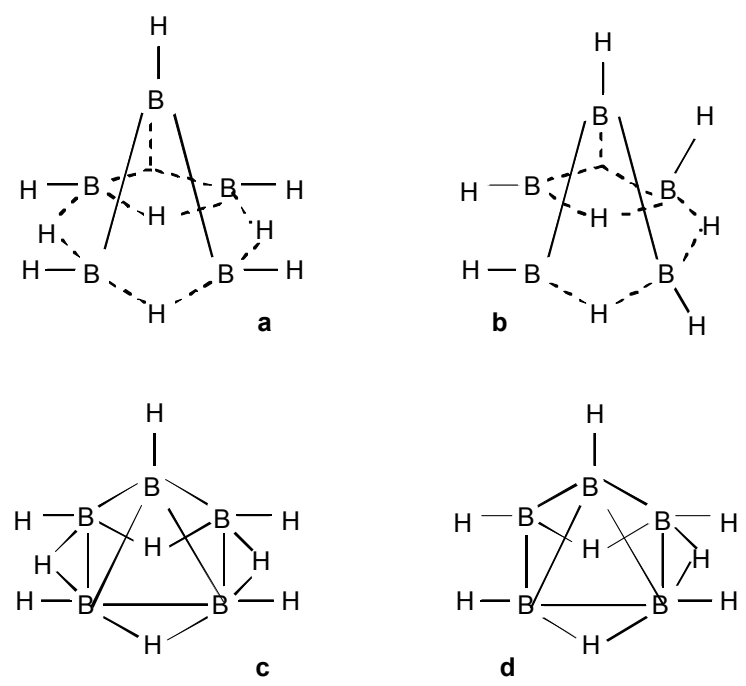
$A_X = 10.8$ (г/моль) $X - B$, гидрид B_2H_6 (0.5 балла). Второй гидрид получили пиролизом



анион $B_5H_8^-$ (0.5 балла, всего 3.5 балла).



3. Если $n = 5$, то скелет квадратная пирамида, в которой $5 + 2 = 7 = 4 + t + y$ связей, в основании 4 B, а значит и четыре связи BNB и $s = 4$ (0.5 балла). Тогда $t + y = 3$ и $t = 1$ (0.5 балла), $y = 2$ (0.5 балла) т.к. $y > t$. На образование скелета идет $2 \cdot 7 = 14$ электронов из $3 \cdot 5 + 9 = 24$, т.е. 10 электронов идет на образование нескелетных 5 связей BH (a). При образовании $B_5H_8^-$ уходит более подвижный H из мостика BNB (b) (0.5 балла). (В монографиях эти структуры изображают в виде полиэдров либо без учета валентных возможностей бора, либо считая, что имеется одна пятицентровая связь BBBBB, и структурные формулы будут c,d).



Для нидо-борана B_5H_9 наличия пятицентровой связи все связи B – B с вершиной должны быть длиннее, чем связи в основании, где есть еще и трехцентровые BNB. Однако в структуре B_5H_9 длины связей B – B (вершин - основания) = 0.168 нм, а B – B (основание - основание) = 0.178 нм, что говорит в пользу одной трехцентровой (BBB) и двух двухцентровых (BB) связей в скелете. (за структуры a и b – 1 балл или c и d только – 0.5 балла, всего 3 балла).

4. $5B_2H_6 \xrightarrow{225^\circ C, 0.2 \text{ атм}} 2B_5H_9 + 6H_2$ (0.5 балла) $B_5H_9 + KN \xrightarrow{-60^\circ C/TF} K[B_5H_8] + H_2$ (0.5 балла). $\Delta H^0 = 5(2 \cdot 441 + 4 \cdot 381) - 6 \cdot 436 - 2(380 + 2 \cdot 332 + 4 \cdot 441 + 5 \cdot 381) = -12$ (кДж/моль) (0.5 балла, всего 1.5 балла).

5. В комплексе Васка лиганды CO, PPh₃ и Cl⁻ и центральный атом Me⁺. Исходя из MeCl₃

$$w_{\text{Me}} = \frac{A_{\text{Me}}}{A_{\text{Me}} + 106.5} = 0.643 \quad A_{\text{Me}} = 191.8 \text{ г/моль, Me} - \text{Ir} (A = 192.2 \text{ г/моль}) \text{ (1 балл).}$$

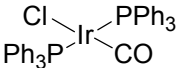
Комплекс Васка [Ir_a(CO)_b(PPh₃)_cCl_d]. Исходя из электронейтральности:

$$\frac{67.2}{262}(0) + \frac{3.57}{28}(0) + \frac{w_{\text{Ir}}}{192.2}(1) + \frac{100 - 67.2 - 3.57 - w_{\text{Ir}}}{35.5}(-1) = 0$$

$$\frac{w_{\text{Ir}}}{192.2} = \frac{29.23 - w_{\text{Ir}}}{35.5} \quad w_{\text{Ir}} = 24.7\% \quad w_{\text{Cl}} = 29.23 - 24.7 = 4.53\%. \text{ Тогда } \mathbf{a:b:c:d} =$$

24.7/192.2 : 3.57/28 : 67.2/262 : 4.53/35.5 = 0.129 : 0.128 : 0.256 : 0.128 = 1:1:2:1. Комплекс

Васка [Ir(CO)(PPh₃)₂Cl] (1 балл). Для Ir⁺ (6s¹5d⁷ ↔ 5d⁸6s⁰) характерна dsp²-гибридизация

(0.5 балла). Структурная формула  (0.5 балла, всего 3 балла).

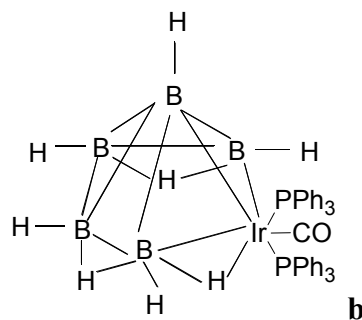
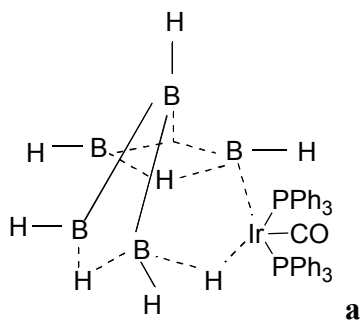
6. В реакции Cl⁻ обменивается на B₅H₈⁻ и формула комплекса А – [Ir(CO)(PPh₃)₂(B₅H₈)]

(0.5 балла) [Ir(CO)(PPh₃)₂Cl] + K[B₅H₈] = [Ir(CO)(PPh₃)₂(B₅H₈)] + KCl (0.5 балла).

$v_{\text{B}} = 0.390/779.7 = 5 \cdot 10^{-4}$ моль; $v_{\text{K[B5H8]}} = v_{\text{B5H9}} = 0.315/63 = 5 \cdot 10^{-4}$ (моль) (стехиометрия);

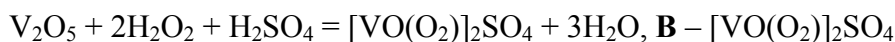
$v_{\text{A}} = 0.0720/806.2 = 8.93 \cdot 10^{-5}$ моль, выход = $\frac{8.93 \cdot 10^{-5} \cdot 100\%}{5 \cdot 10^{-4}} = 17.9\%$ (0.5 балла, всего 1.5 балла)

7. (0.25 балла за а, 0.25 балла за б, всего 0.5 балла)



Задача 3 (автор Лиханов М.С.)

1. Оксид А – это желтый оксид ванадия(V) V₂O₅, что легко подтвердить расчетом массовой доли кислорода перебирая различные варианты оксидов. Широко известно, что при действии на свежесозаженный оксид ванадия или подкисленные растворы ванадатов VO₂⁺ перекисью водорода происходит образование пероксокомплексов, что сопровождается интенсивно-красным окрашиванием раствора:



Взаимодействие оксида ванадия с щавелевой кислотой и перекисью водорода в щелочной среде приводит к образованию комплекса с семикоординированным ванадием, а кристаллы этой комплексной соли могут быть выделены из раствора высаливанием спиртом:

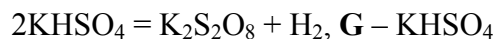


52-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2018	Минск
II теоретический тур	Решения

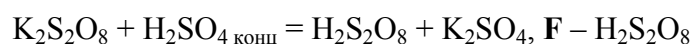
Реакция восстановления катиона пероксованадина до ванадила с отщеплением молекулы кислорода протекает под действием сильных окислителей, однако в присутствии серебра эта реакция протекает с персульфатом, где Ag^+ играет роль катализатора:



Синтезируют персульфат калия электролизом раствора гидросульфата калия, а в виду плохой растворимости продукт выпадает в осадок:



Осторожное взаимодействие персульфатов с концентрированной серной кислотой на холоду приводит к образованию раствора пероксодисерной (надсерной) кислоты:



Эта кислота сама по себе разлагается водой с выделением пероксида водорода, однако на холоду фиксируют возникновение пероксомonosерной кислоты – кислоты Каро:

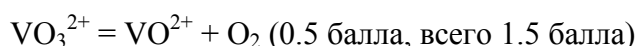
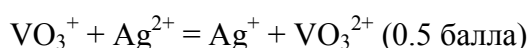
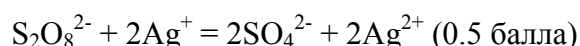


В промышленности кислоту Каро получают из серного ангидрида SO_3 ($\omega(\text{O}) = 59.95\%$) взаимодействием с хлороводородом с образованием хлорсульфоновой кислоты:

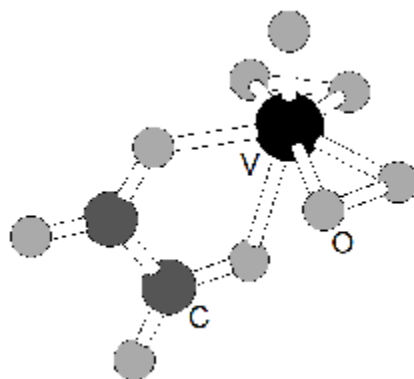


Далее действием безводного пероксида водорода на хлорсульфоновую кислоту: $\text{HOSO}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{SO}_5 + \text{HCl}$ (по 0.5 балла за каждое соединение и реакцию, всего 9 баллов)

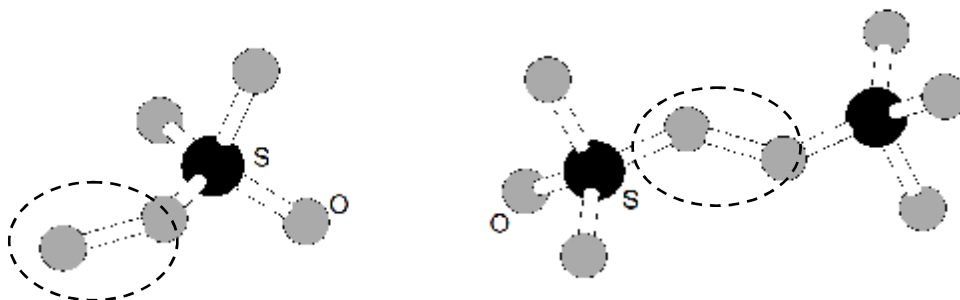
2. Механизм реакции взаимодействия персульфата калия с пероксованадиевым комплексом включает образование ионов двухвалентного серебра, которые окисляют VO_3^+ до катион-радикала VO_3^{2+} , который легко распадается на кислород и катион ванадила:



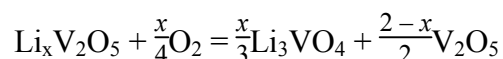
3. В соединении $\text{K}_3[\text{VO}(\text{O}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$ атом ванадия координирует четыре атома кислорода из двух пероксид ионов, один кислород с короткой ванадильной связью и еще два кислорода из оксалат-иона. Таким образом, координационное число ванадия равно 7. (0.5 балла за КЧ, 1 балл за структуру, всего 1.5 балла)



4. H_2SO_5 и $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ относятся к классу пероксокислот, а наличие пероксидной группировки (0.5 балла) и обуславливает их особенности. Анион пероксомonosерной кислоты представляет собой тетраэдр с атомом серы в центре него, а анион пероксодисерной кислоты – два тетраэдра, связанных между собой через пероксидный мостик. (по 0.5 балла за структуры, всего 1.5 балла)



5. Так как ванадиевая бронза α -типа представляет собой твердый раствор внедрения лития в V_2O_5 , то не трудно записать формулу такой бронзы как $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$. В ней часть ванадия имеет степень окисления +4. При нагревании на воздухе происходит окисление в ванадат лития и исходный оксид ванадия (V) (0.5 балла за уравнение реакции):



Отсюда, нетрудно записать выражение для увеличения массы образца после прокаливания на воздухе (0.5 балла за расчёт):

$$\frac{m(\text{O}_2)}{m(\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5)} = 0.01733$$

$$\frac{\frac{x}{4} \cdot 32}{x \cdot 6.94 + 181.88} = 0.01733$$

$$x = 0.4$$

Следовательно, состав исходной бронзы $\text{Li}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$ (0.5 балла за состав, всего 1.5 балла)