

Образовательный центр «Сириус»

XII Химическая образовательная программа

Тема номера:

Сириусон

или Всероссийская
олимпиада в Сириусе



Образовательный центр «Сириус»

XII Химическая образовательная программа

1 - 24 апреля 2023

Издание подготовлено при поддержке образовательного центра «Сириус»

Научные редакторы:

Андрей Дроздов
Вадим Ерёмин

Редактор:

Денис Ратников

Дизайн-макет и вёрстка:

Денис Ратников

Иллюстрации:

Денис Ратников

Фотографии:

Андрей Дроздов
Вадим Ерёмин
Варвара Слива
Максим Андреев
Ярослав Яровой

Авторы статей:

Александр Качмаржик
Алексей Фурлетов
Андрей Дроздов
Булат Курамшин
Вадим Ерёмин
Екатерина Жигилева
Илья Ожималов
Иоанна Кулягинова
Максим Андреев
Сергей Орешков
Станислав Беззубов

A0 Содержание

6 Химики в Сириусе

7 A1 Вступительное слово

11 A2 Конкурс фотографий

14 Олимпиады

15 B1 Проведение заключительного этапа ВсОШ в Сириусе

21 B2 Финальный этап ВсОШ по химии 2023 года.
Общие сведения и задачи по физхимии

31 B3 Задачи преподавателей

35 B4 Задачи школьных учителей

37 B5 Задачи победителей конкурса

40 Теория

41 C1 Кристаллохимия

51 C2 Альдольная конденсация

59 C3 Вторичные мессенджеры

66 Практикум

67 D1 Практический тур ВсОШ

76 Не только о химии

77 E1 Научные олимпиады на марках

80 Ответы и решения

ATI

Вступительное слово

Дорогие друзья!

Наша двенадцатая Химическая образовательная программа подошла к концу. Незаметно пролетели 24 апрельских дня. За это время вы прошли серьезную подготовку по важнейшим разделам химии, прослушали лекции известных ученых, поработали на семинарах и тренингах по решению задач, выполнили химический практикум и написали итоговую олимпиаду. С интересными лекциями о великих русских ученых – Михаиле Васильевиче Ломоносове и Дмитрие Ивановиче Менделееве выступил И.С. Дмитриев, в течение многих лет заведовавший Музеем-квартирой Д.И. Менделеева при Санкт-Петербургском университете. Многим запомнилась встреча с руководителем фонда «Талант и успех» Еленой Владимировной Шмелевой, на которой в доверительной обстановке произошел интересный обмен мнениями. Все высказанные вами пожелания, наверняка, будут учтены при планировании будущих программ.

Мы надеемся, что усилия педагогов, которые занимались с вами в апреле, не прошли даром. Наш молодой коллектив состоит из преподавателей, аспирантов и студентов МГУ имени М.В. Ломоносова, тренеров региональных команд, педагогов Школы ЦПМ. Немало в нем призеров и победителей олимпиад прошлых лет.

В выполнении практико-ориентированных задач нам помогали магистранты МГХПУ имени С.Г. Строганова.

Мы уверены, что в будущем году многие из вас получат высокие награды на самых престижных химических олимпиадах.

Двенадцатый выпуск нашего журнала необычен. Он посвящен мифическому химическому элементу Сириусону, названному так в честь знаменательного события – Всероссийской олимпиады школьников по химии, заключительный этап которой проходил в Сириусе с 16 по 23 марта 2023 г. Именно поэтому в нашем журнале вы найдете не только рассказ о том, как проходила олимпиада в Сириусе, организованная Президентским Лицеем Сириуса, но и статьи членов Центральной предметно-методической комиссии Всероссийской олимпиады школьников по химии, членов жюри, авторов задач. В них дан детальный анализ заданий олимпиады и ее результатов, а также разобраны некоторые темы из различных разделов химии, вызвавшие наибольшие затруднения у участников. Отдельная статья в рубрике «Практикум» рассказывает о заданиях экспериментального тура Всероссийской олимпиады. Мы надеемся, что эти публикации позволят всем читателям журнала, аудитория

которого постепенно увеличивается, лучше подготовиться к следующему олимпиадному сезону. Традиционными для журнала стали подборки задач, составленных как участниками программы, так и нашими педагогами. Особенно хочется отметить возросшую активность учащихся по составлению химических задач, которые уже давно не умещаются на страницах журнала, а выходят еще и в виде отдельного ежегодного сборника – своеобразного приложения к журналу. В этом выпуске журнала вы найдете и задачи учителей – участников курсов повышения квалификации, которые были посвящены вопросам организации и проведения Всероссийской олимпиады школьников.

Еще одна традиционная тема журнала – хемофилателия. Вы узнаете о том, какие олимпиады и в каких странах были отмечены на почтовых миниатюрах.

На встрече с Е.В. Шмелевой участники программы высказали пожелание развивать и совершенствовать свои знания по «химическому» английскому языку, чтобы иметь возможность читать современные иностранные учебники и научную литературу. Английский язык можно по праву назвать международным языком общения ученых. Специальная рубрика, завершающая наш журнал, призвана помочь вам в освоении научной терминологии.

Желаем Вам успехов в изучении химии и побед в научных соревнованиях!

Руководители Химической образовательной программы

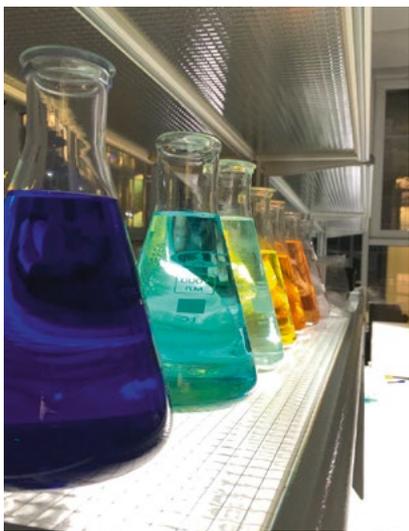
А.А. Дроздов
В.В. Еремин



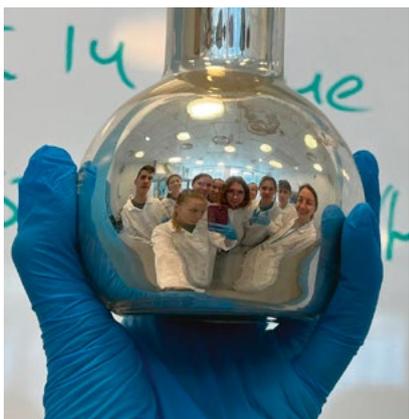


AZT

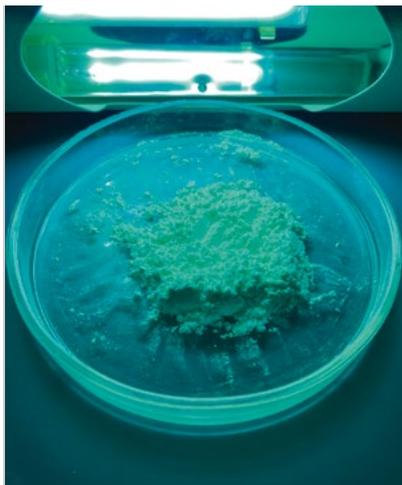
Конкурс фотографий



Елизавета Сорокина и Элина Воробьёва Н11



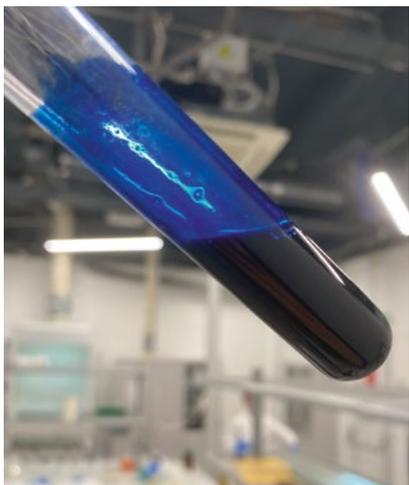
Мария Лаврова, преподаватель



Екатерина Рогова Н14



Елена Сливочкина Н12



Булат Курамшин, преподаватель



Виола Панюшкина Н13



Андрей Данилин Н10

Сириус для меня — это счастье.

Полина Янченко, Новосибирск

Сириус — это учеба, друзья, лучшие учителя. Это часть моей жизни.

Артемий Иванов, Курск

BI

Проведение заключительного этапа ВсОШ в Сириусе

Кулягинова Иоанна Стефановна

медиа-координатор «Сириус Олимпа»

Олимпиада прошла с 16 по 23 марта 2023 года на федеральной территории «Сириус».

298 ребят из **69** регионов посетили федеральную территорию «Сириус», чтобы попробовать свои силы в решении теоретических и практических заданий по химии.

Победа или призовое место на заключительном этапе дает право поступления без вступительных испытаний в любой вуз страны, обучение в котором осуществляется за счет государственного бюджета при условии поступления по профилю олимпиады. Статус участника заключительного этапа уже является почетным, так как от школьного этапа до финала доходят лишь около 300 участников.



1 ДЕНЬ

Школьники со всей страны собрались на федеральной территории «Сириус», чтобы решить задачи заключительного этапа по химии.

В этом году на заключительный этап ВсОШ по химии прошли более 300 участников, из которых 298 приняли участие в финале. Кто-то приехал в Сириус на поезде, кто-то прилетел на самолете, а кто-то добрался на автобусе из соседнего города, но всех федеральная территория встретила одинаково гостеприимно и дружелюбно.

Ребята заселились в отель «Sigma



«Участие во Всероссийской олимпиаде школьников — это важный этап для вас, ваших педагогов и преподавателей ведущих вузов страны, которые, безусловно, ждут лучших из вас на приоритетных для России направлениях подготовки. Уверена, что за время учебы в школе и здесь, в „Сириусе“, вы сможете сделать шаг к обоснованному профессиональному выбору»

Шмелева Елена Владимировна

Председатель Совета федеральной территории «Сириус»,
руководитель Образовательного центра «Сириус»

Sirius». Отель располагается недалеко от черноморского побережья, а из его южных окон открывается вид на Кавказские горы. «Sigma Sirius» похож на современный спальный микрорайон в провинциальном городке. Здесь уютно, тихо и безопасно.

Вечером у участников прошла церемония открытия в Парке науки и искусства.

2—3 ДНИ

Школьники были заняты написанием теоретических туров. Первый тур включает выполнение участниками письменных

заданий по неорганической, органической и физической химии, а также по химии живых систем. Продолжительность теоретических туров составляла 5 часов.





Во втором теоретическом туре каждый учащийся выбирал не менее 4 заданий из предлагаемого набора.

На протяжении всего финала Президентский лицей «Сириус» являлся для участников не только площадкой для написания туров и проведения продуктивных встреч и собраний, но также местом, где ребята могли встретиться вечером за спортивной игрой, творческим мастер-классом, а также за интеллектуальными командными играми.

4—6 ДНИ

У школьников прошли практические туры олимпиады.

Ребятам из 9-ых классов было предложено определить 10 веществ при помощи вспомогательных реактивов. Десятиклассникам — определение аскорбиновой кислоты и описание свойств этого соединения, а школьникам из 11-ых — комплексометрическое определение ионов меди и цинка при их совместном присутствии в водном растворе.



К школьникам приезжали специалисты из компаний-партнеров «Сириуса»: **ХимРар, Уралхим, МФТИ и РАН**. Эксперты рассказали школьникам про современные методы разработки лекарств, про материаловедение и про многое другое из прикладной химии. С лекцией также выступил руководитель направления «Нанобиомедицина» Университета «Сириус» Максим Никитин. В рамках мероприятия, посвященного Году педагога и наставника, Максим рассказал ребятам на лекции о своём недавнем открытии, а также ответил на интересующие слушателей вопросы.

В дни, свободные от туров, школьники ездили на экскурсии в Красную Поляну и Сочи.



ДЕНЬ 7

Это день, когда два эксперта могли встретиться и обсудить тонкости оценивания работ и заданий — день показа работ. Участники вместе с жюри обсуждали сложные места в работах и вместе искали научную истину.



Если после обсуждения работы выяснялось, что решение участника тоже верное, и школьник приводит убедительные аргументы, баллы могли быть изменены.

ДЕНЬ 8. НАГРАЖДЕНИЕ



Победителями стали 25 старшеклассников, 115 – призерами.

Победители олимпиады – школьники из 9 регионов: г. Москва, г. Санкт-Петербург, Алтайский край, Самарская область, Московская область, Краснодарский край, Республика Башкорстан, Республика Татарстан, Республика Мордовия. Ребятам торжественно наградили на церемонии закрытия: победители и призеры получили медали и дипломы, а также особые подарки от партнеров.

chem2023.siriusolymp.ru

фото: Волковская В. В. и Бондарев А. А

Полный список победителей и призеров можно посмотреть тут:



B2A

Финальный этап ВсОШ по химии 2023 года. Общие сведения и задачи по физхимии

Ерёмин Вадим Владимирович

член ЦПМК и жюри финального этапа ВсОШ-2023,
руководитель XII химической образовательной программы

1. Общие сведения и результаты

16-23 марта состоялся финальный этап очередной Всероссийской олимпиады школьников по химии. В хронологическом порядке ее называют 59-й по счету, если учитывать олимпиаду 2020 году, когда региональный этап провели, а финальный отменили из-за ковида.

Финальный этап-2023 впервые проходил в новом субъекте России, на федеральной территории «Сириус» (<https://chem2023.siriusolymp.ru/>), в Парке науки и искусства. Число участников оказалось рекордным – 298. Статистические данные по числу участников, победителей и призеров, а также средние

баллы по турам и по классам приведены в таблице 1. По сравнению с прошлым годом, в 9 и 10 классах результаты выросли в обязательном туре и понизились в туре по выбору, эксперименте и по сумме. А вот в 11 классе средняя оценка за обязательный тур оказалась на 17 баллов (!!!) меньше, чем в прошлом году. Две из пяти обязательных задач оказались чрезвычайно трудными. Понизились оценки и в двух других турах, а средний результат в 11 классе на 24 балла меньше, чем год назад. Это говорит не о том, что дети стали слабее, а, скорее, о том, что задачи в этом году более сложные.

Таблица 1. Результаты финального этапа ВсОШ-2021

Класс	Число участников	Число победителей	Число призеров	Средний балл			
				1 теор. тур 100	2 теор. тур 100	Эксп. тур 80	Сумма 280
9	102	6	35	42.19	30.16	64.41	136.76
10	99	7	38	44.81	39.98	61.74	146.52
11	97	12	42	38.14	54.43	64.37	156.94
Всего	298	25	115				

Таблица 2. Граничные баллы победителей и призеров (максимум – 280)

Класс	Победитель. Высший балл	Победитель. Низший балл	Призёр. Высший балл	Призёр. Низший балл
9	242.0	201.0	192.0	147.75
10	248.05	219.8	214.0	155.5
11	238.0	197.5	195.25	154.25

Общее число победителей и призеров составило 140 человек. Это соответствует правилам, согласно которым оно не должно превышать 45% от числа приглашенных на финальный этап.

В таблице 2 приведены граничные баллы между победителями и призерами, а также между призерами и участниками. Самые лучшие результаты у 10 класса, а в 11-м худшие, опять-таки из-за обязательного тура.

Сложность заданий обязательного тура для участников можно оценить по статистическим данным. На рис. 1 представлено распределение участников по набранным баллам за каждую задачу обязательного тура. В хороших задачах это

распределение имеет вид гауссовой кривой с максимумом примерно вблизи середины (задачи 9-3, 9-5, 10-3 и особенно 11-5). Задачи 10-2, 11-1 и 11-2 практически пропали для большинства участников.

Научное содержание Олимпиады было традиционным. В первом, обязательном туре участникам было предложено 5 задач (по 20 баллов), в туре по выбору надо было решить 4 задачи (по 25 баллов) – 9-классникам из двух разделов химии, 10-классникам из трех, а 11-классникам засчитывалось по одной задаче из четырех разделов – неорганической, органической, физической химии, химии и жизни.

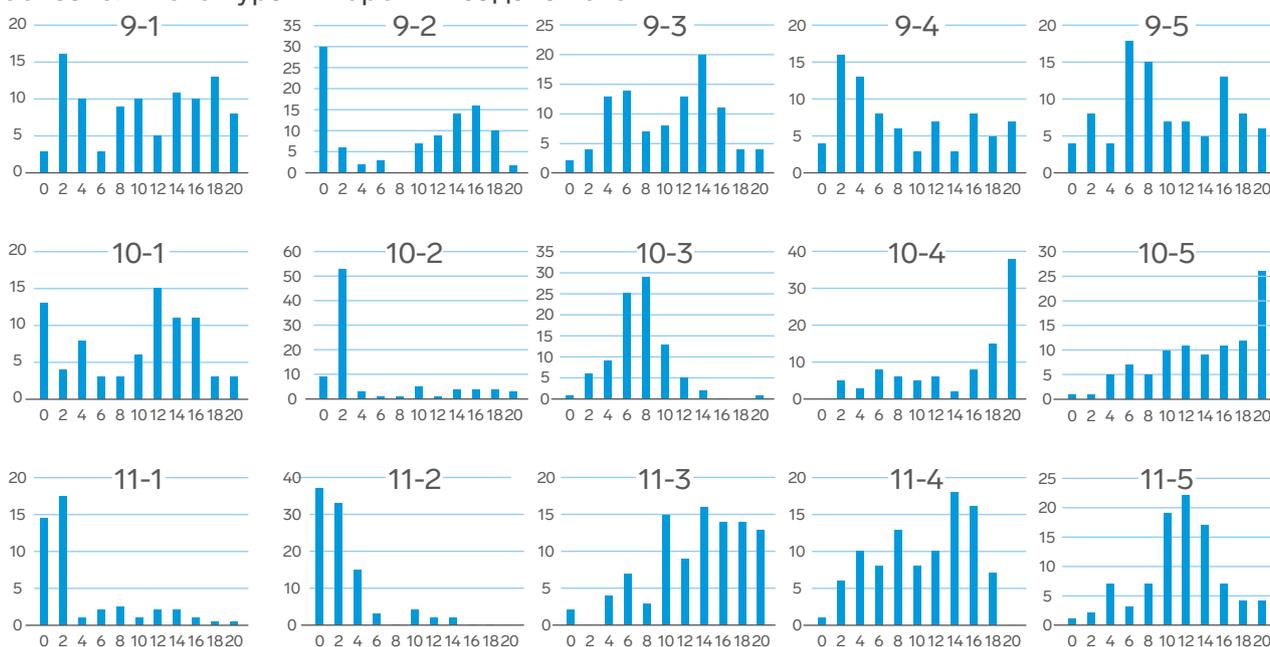


Рис 1. Распределение участников по баллам за задачи обязательного тура

Экспериментальный тур также был традиционным. В 9-м классе надо было распознать 10 неорганических солей в растворах, используя три дополнительных реактива и индикаторы, и описать их свойства и качественные реакции. 10-й и 11-й классы решали задачи по аналитической химии: 10-й класс с помощью иодометрического титрования определял массу аскорбиновой кислоты в выданном растворе, а 11-й класс методом комплексонометрического титрования находил массы меди и цинка в анализируемом растворе. Во всех экспериментальных заданиях были теоретические вопросы.

2. Задачи по физической химии

ОБЯЗАТЕЛЬНЫЙ ТУР

В 9 классе задача по физхимии (автор – Д. Н. Болматенков) была посвящена фреонам. Используя данные о содержании углерода и плотности паров надо было установить молекулярные формулы четырех фреонов. Термохимическая часть задачи включала определение средних энергий связи во фреонах по данным об энтальпиях образования, а затем использование полученных результатов для расчета энтальпий образования двух фреонов и определения формулы одного фреона. Отдельные вопросы были посвящены номенклатуре и изомерии фреонов. В целом, задача была весьма утешительной (средний балл 9.43 из 20) и не требовала никаких специальных знаний, кроме следствий из закона Гесса. Статистика (рис. 1, задача 9-5) показывает два максимума – при 6 и 16 баллах. Первый максимум – у тех, кто совершил ошибки в расчетах, но ответил на вопросы о номенклатуре и изомерии, а второй – у грамотных физхимиков, дружащих с числами.

В этом номере журнала будет несколько статей о задачах финального этапа ВсОШ-2023. Здесь мы рассмотрим только задачи по физхимии – комплект в целом и две задачи подробно, одну из обязательного тура и одну из тура по выбору.

Тексты всех заданий с решениями будут выложены в ближайшее время на страничке химфака МГУ: <http://www.chem.msu.ru/rus/olimp/>

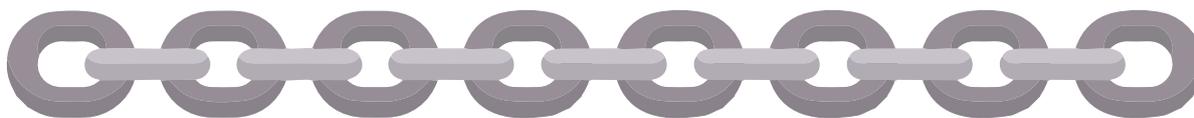
Желаем вам удовольствия от решения задач!

Задачу того же автора для 10 класса можно отнести к хорошей, классической термодинамике. Рассматривалось образование смеси хлоридов фосфора из простых веществ. Термодинамический анализ реакций требовал знания закона Гесса и зависимости константы равновесия в газовой фазе от температуры, умения рассчитывать равновесный состав смеси и анализировать знаки термодинамических функций. Все это хорошо знакомо подготовленным детям, поэтому больше четверти участников набрали полный балл (рис. 1, задача 10-5), а средний балл составил 13.5 из 20 (больше только у задачи 10-4).

Рассмотрим подробно задачу для 11-го класса (автор – В. В. Еремин), которая была посвящена кинетике классической цепной реакции между водородом и хлором. Эта реакция и ее механизм были предметом интенсивных научных исследований в 1930-х гг. (Н. Н. Семенов. Цепные реакции. – Госхимтехиздат, 1934).

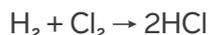
Решение и анализ типичных ошибок мы приведем в тексте задачи.

11-5. Хорошо известная реакция



Более 100 лет назад был предложен механизм реакции синтеза хлороводорода из простых веществ – первой достоверно подтвержденной цепной реакции. Несмотря на простое суммарное уравнение, механизм реакции очень сложен, включает большое число стадий и зависит от условий проведения. Реакция может происходить при нагревании в темноте, при освещении без нагревания или в присутствии паров натрия в темноте.

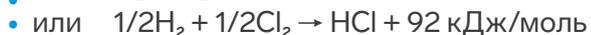
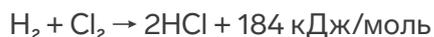
1. Стекланный сосуд объёмом 50 см^3 поместили в термостат при 273 К . В сосуд ввели водород и хлор, их давления составили 2200 Па и 2800 Па , соответственно. Смесь облучили синим светом, в результате выделилось 8.9 Дж теплоты. Составьте термохимическое уравнение реакции. Приведите расчёт.



H_2 – в недостатке.

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

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



Типичные ошибки – расчет по хлору или уравнение



2. Объясните, почему реакция идет в темноте при добавлении паров натрия. Подтвердите уравнением. Предположите, будет ли она идти в темноте и без нагревания, но при добавлении паров ртути вместо натрия? Аргументируйте.

Натрий инициирует зарождение цепи:



Атом ртути не содержит неспаренных электронов, поэтому в реакции с Cl_2 не дает свободных радикалов и не инициирует цепную реакцию.

Самый типичный ошибочный ответ: натрий – активный, а ртуть – нет. Активность металла здесь вообще ни при чем, она относится к простому веществу в конденсированном состоянии, а здесь – газовая фаза. Важно только число неспаренных электронов атома.

3. В фотохимической реакции водорода с хлором на короткое время увеличивается давление. Предложите объяснение этому экспериментальному факту.

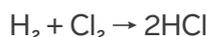
Самый распространенный ответ – потому что в реакции $\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}$ увеличивается число частиц. Это неверный ответ, потому что концентрация атомов хлора

чрезвычайно мала, они очень быстро расходуется. Увеличение давление за счет разложения молекулы хлора ничтожно мало и реализуется только на очень короткое время, его невозможно зарегистрировать экспериментально.

Правильный ответ – такой: реакция идет очень быстро, с локальным разогревом, за счет роста температуры и повышается давление. Затем давление приходит в норму в условиях термостатирования.

Из почти 100 участников правильно ответили только двое.

4. Скорость фотохимической реакции



очень чувствительна к наличию примесей, например, кислорода. Для установления механизма и определения порядка реакции был проведен ряд экспериментов, результаты которых приведены в таблице.

Определите кинетические порядки реакции по веществам и по интенсивности света – значения x , y , z и a в выражении

$$r = k_{\text{он}} I^a [\text{H}_2]^x [\text{Cl}_2]^y [\text{O}_2]^z,$$

Примите, что все порядки – целые. Ответы обязательно подтвердите расчетом.

№	Интенсивность света I , отн. ед.	$[\text{H}_2]$, ммоль/л	$[\text{Cl}_2]$, ммоль/л	$[\text{O}_2]$, мкмоль/л	Скорость реакции r , отн. ед.
1	0.33	1.2	1.8	30	3.42
2	1.0	1.8	1.8	30	15.4
3	1.0	2.7	1.8	45	15.4
4	1.5	1.8	2.7	60	11.6

Это – стандартный вопрос на определение порядка, легко решается чисто алгебраически даже в уме. Правильный ответ: $a = 1$, $x = 1$, $y = 0$, $z = -1$. Итоговое кинетическое уравнение:

$$r = k_{\text{он}} \frac{I[\text{H}_2]}{[\text{O}_2]}$$

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

5. а) Предложите механизм цепной фотохимической реакции синтеза хлороводорода в присутствии кислорода, включающий **ровно** 4 стадии и полностью объясняющий найденное кинетическое уравнение.

Этот легкий вопрос вызвал большие затруднения. Очевидно, что первая стадия – фотохимическое зарождение цепи:



Реакция – цепная, поэтому следующие две стадии – развитие цепи, они хорошо известны:



Последняя стадия – обрыв цепи. Она должна включать кислород, потому что он входит в кинетическое уравнение. Реакция $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$ теоретически возможна (HO_2 – довольно устойчивый радикал), но не дает правильного кинетического уравнения. Правильный обрыв –



б) Выведите из этого механизма выражение для скорости образования хлороводорода. При выводе учтите, что:

- скорость фотохимической стадии зарождения цепи равна интенсивности поглощенного света, $r = I$;
- для каждого активного интермедиата суммарная скорость его образования равна суммарной скорости расходования.

в) Выразите опытную константу скорости через константы скорости отдельных стадий.

Вывод основан на квазистационарном приближении для активных частиц H и Cl . Интересно, что в отсутствие кислорода это приближение для данной реакции не работает.

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

$$r_{\text{Cl}} = 2r_1 - r_2 + r_3 - r_4 = 0 \quad 2r_1 = r_4$$

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

$$r_{\text{HCl}} = r_2 + r_3 = 2r_2 = 2k_2[\text{Cl}][\text{H}_2] = \frac{4k_2I[\text{H}_2]}{k_4[\text{O}_2]}$$

$$= k_{\text{оп}} \frac{I[\text{H}_2]}{[\text{O}_2]}$$

$$k_{\text{оп}} = \frac{4k_2}{k_4}$$

6. Для фотохимической реакции в диапазоне от 20 °С до 100 °С средний температурный коэффициент скорости Вант-Гоффа равен 1.12. Рассчитайте опытную энергию активации $E_{\text{оп}}$. Выведите выражение, связывающее $E_{\text{оп}}$ с энергиями активации отдельных стадий.

Это – один из утешительных вопросов, но в нем есть небольшая тонкость. Коэффициент Вант-Гоффа, в отличие от энергии активации, – величина не постоянная, а зависит от температуры. Приведенное в условии значение $\gamma = 1.12$ рассчитано только в диапазоне от 20 °С до 100 °С, а если взять другой диапазон, γ будет немного другим. Например, от 20 °С до 30 °С, $\gamma = 1.15$, а в интервале от 90 °С до 100 °С $\gamma = 1.10$. Это учитывалось при оценивании решений.

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

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

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

Полный балл за эту задачу не получил никто, подвели вопросы 2 и 3, но средний балл оказался высоким, 10.79.

Условие устойчивости Y к диспропорционированию: $E_1^0 > E_2^0$. Для Ti^{3+} это условие выполняется. Многие при решении этой задачи ошибались в знаках, бывало, что и по несколько раз.

2. Рассчитайте константу равновесия диспропорционирования Ti^{3+} при 298 К. Определите степень диспропорционирования Ti^{3+} в растворе $TiCl_3$ при постоянном $pH = 2$.

Довольно стандартный вопрос по аналитической электрохимии. Для реакции



$$\Delta G^0 = -nFE^0 = -1 \cdot 96485 \cdot (0.10 - (-0.37)) = -45350 \text{ Дж/моль.}$$

Константа равновесия:

$$K = e^{-\Delta G^0/RT} = e^{-45350/(8.314 \cdot 298)} = 1.12 \cdot 10^{-8}$$

Пусть начальная концентрация Ti^{3+} равна C_0 , а степень диспропорционирования – a , тогда

$$[Ti^{3+}] = C_0(1 - a), [Ti^{2+}] = [TiO^{2+}] = C_0 a/2.$$

Подставим эти выражения, а также $[H^+] = 10^{-2}$ М в константу равновесия:

$$K = \frac{[Ti^{2+}][TiO^{2+}][H^+]^2}{[Ti^{3+}]^2} = \frac{\left(\frac{C_0 a}{2}\right)^2 \cdot (10^{-2})^2}{(C_0(1-a))^2} = 1.12 \cdot 10^{-8}$$

$$\frac{\left(\frac{a}{2}\right)^2}{(1-a)^2} = 1.12 \cdot 10^{-4}$$

$$a = 0.0207 = 2.07\%.$$

Типичная ошибка – ответ 1% из-за того, что пропущен коэффициент 2 в уравнении диспропорционирования.

3. В ходе одного эксперимента с раствором ионов Ti^{3+} при $pH = 0$ было получено значение окислительно-восстановительного потенциала $E(Ti^{3+}/Ti^{2+}) = -0.15$ В.

- Выведите выражения для зависимости мольных долей Ti^{2+} , Ti^{3+} и TiO^{2+} от E .
- Схематически изобразите все три зависимости на одном графике.
- Отметьте точки пересечения графиков, найдите их координаты.
- Рассчитайте значения мольных долей всех форм титана при -0.15 В.

Это – самый трудный и самый интересный вопрос. При решении надо, во-первых, понять, что при равновесии потенциал каждой из двух полуреакций равен E , а затем по уравнению Нернста рассчитать отношение концентраций двух форм титана. Самое трудное было – понять, что при произвольном значении E уже не выполняется равенство концентраций $[Ti^{2+}] = [TiO^{2+}]$, которое, казалось бы, следует из уравнения реакции.

Запишем два уравнения Нернста для полуреакций $TiO_2 \rightarrow Ti^{3+}$ и $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{2+}$ с электродным потенциалом E :

$$E = E_{TiO_2/Ti^{3+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[TiO^{2+}]}{[Ti^{3+}]} = 0.10 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[TiO^{2+}]}{[Ti^{3+}]}$$

$$\text{откуда} \quad [TiO^{2+}] = [Ti^{3+}] \cdot e^{\frac{F(E - 0.10)}{RT}}$$

Аналогично, для $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{2+}$ $E = E_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Ti^{3+}]}{[Ti^{2+}]} = -0.37 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Ti^{3+}]}{[Ti^{2+}]}$

откуда $[Ti^{2+}] = [Ti^{3+}] \cdot e^{-\frac{F(E+0.37)}{RT}}$

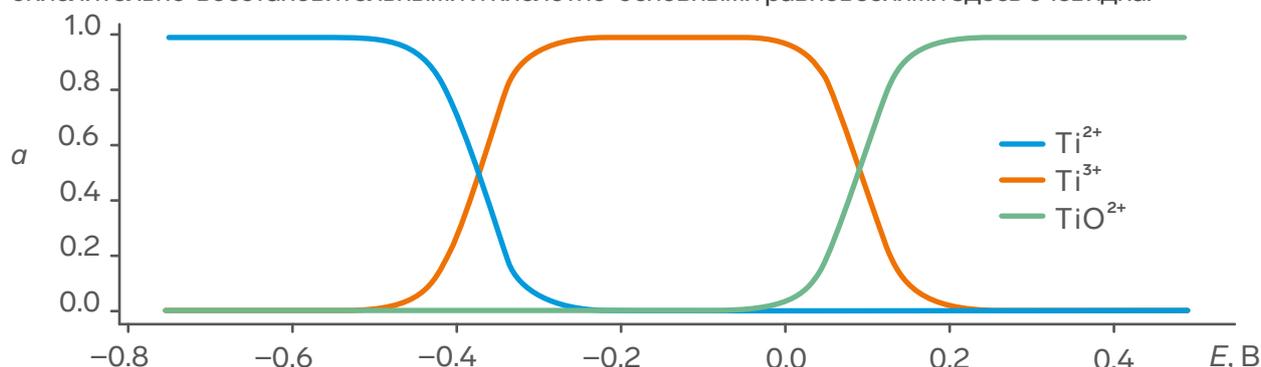
Из этих двух соотношений находим мольные доли трех форм титана при произвольном потенциале E :

$$a_{Ti^{3+}} = \frac{[Ti^{3+}]}{[Ti^{2+}] + [Ti^{3+}] + [TiO^{2+}]} = \frac{1}{e^{-\frac{F(E+0.37)}{RT}} + 1 + e^{\frac{F(E-0.10)}{RT}}}$$

$$a_{Ti^{2+}} = \frac{[Ti^{2+}]}{[Ti^{2+}] + [Ti^{3+}] + [TiO^{2+}]} = \frac{e^{-\frac{F(E+0.37)}{RT}}}{e^{-\frac{F(E+0.37)}{RT}} + 1 + e^{\frac{F(E-0.10)}{RT}}} = \frac{1}{1 + e^{\frac{F(E+0.37)}{RT}} + e^{\frac{F(2E+0.47)}{RT}}}$$

$$a_{TiO^{2+}} = \frac{[TiO^{2+}]}{[Ti^{2+}] + [Ti^{3+}] + [TiO^{2+}]} = \frac{e^{\frac{F(E-0.10)}{RT}}}{e^{-\frac{F(E+0.37)}{RT}} + 1 + e^{\frac{F(E-0.10)}{RT}}} = \frac{1}{e^{-\frac{F(2E+0.47)}{RT}} + e^{-\frac{F(E-0.10)}{RT}} + 1}$$

Из этих выражений можно увидеть, что при очень больших отрицательных E основной формой титана в растворе будет восстановленная форма Ti^{2+} , а при очень больших положительных потенциалах – окисленная форма TiO^{2+} . Графики приведены на рис. 2. Они очень похожи по форме на графики зависимости содержания фосфатов в растворе от pH. Там происходит перенос ионов H^+ между фосфатами, поэтому соотношение различных форм определяется значением pH. А здесь происходит перенос электрона, который регулируется значением электродного потенциала. Аналогия между окислительно-восстановительными и кислотно-основными равновесиями здесь очевидна.



Координаты точек пересечения можно найти непосредственно из уравнений Нернста. $[TiO^{2+}] = [Ti^{3+}]$ при $E = 0.10$ В, $[Ti^{3+}] = [Ti^{2+}]$ при $E = -0.37$ В и $[TiO^{2+}] = [Ti^{2+}]$ при $E = (0.1 + (-0.37)) / 2 = -0.135$ В. Значения долей в точках пересечения можно найти подстановкой полученных потенциалов в выражения для мольных долей. Они равны 50%, 50% и 0.011%, соответственно.

Подставляя $E = -0.15$ В в выражения для мольных долей, находим:

$$a_{Ti^{2+}} = 1.12 \cdot 10^{-4} \quad a_{Ti^{3+}} = 0.99975 \quad a_{TiO^{2+}} = 5.9 \cdot 10^{-5}$$

При этом значении потенциала весь титан в растворе присутствует в форме Ti^{3+} .

В целом, набор задач по физхимии оказался адекватен уровню подготовки участников олимпиады. Было много утешительных вопросов, было что выбрать и что порешать. Разбор решений всех задач будет очень полезен для будущих победителей олимпиад и приведет к более глубокому пониманию того, как физическая химия описывает реакции в газовой фазе и в конденсированном состоянии.

BSA

Задачи преподавателей

Подбор и
редактирование
задач:

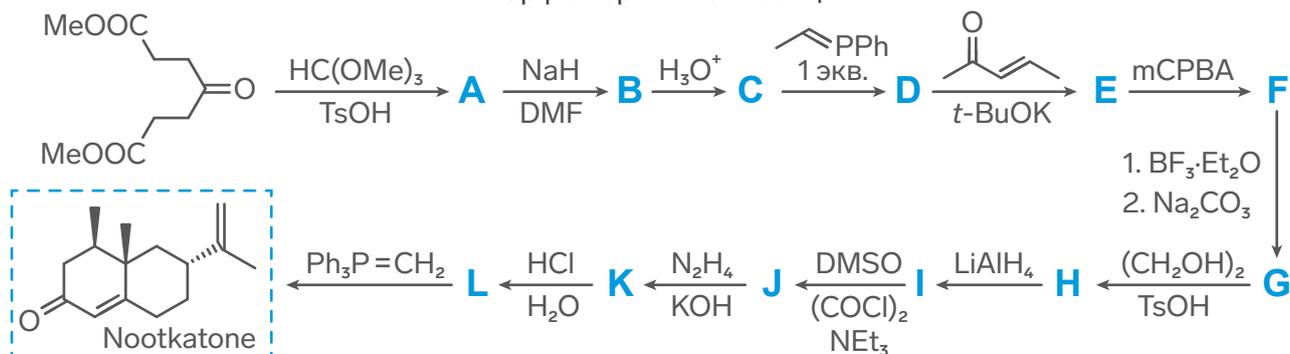
Жигилева Екатерина
Андреевна

Дроздов Андрей Анатольевич

член ЦПМК и жюри финального этапа ВсОШ-2023,
руководитель XII химической образовательной программы

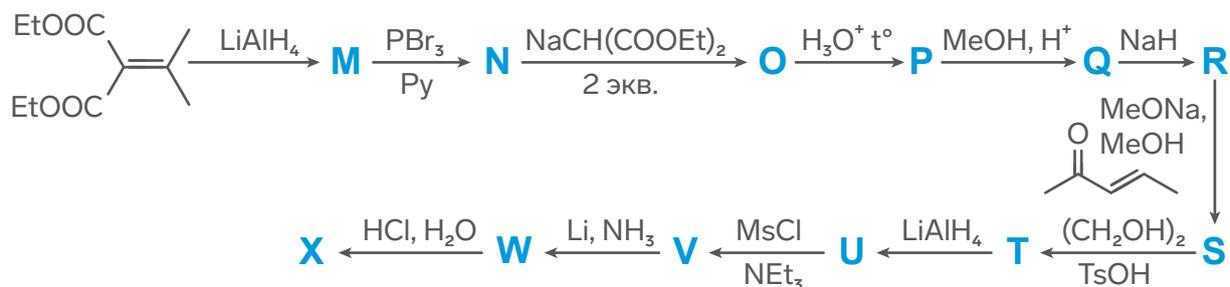
Задача 1. Задача с запахом грейпфрута

Одним из соединений, отвечающих за неповторимый запах грейпфрута, является нооткатон. Это природное соединение используется как ароматизатор в пищевой промышленности и в парфюмерных композициях.



1. Расшифруйте приведённую выше схему синтеза нооткатона, если известно, что в соединениях **E** и **G** содержится по 2 цикла, а **F** и **G** являются изомерами. Приведите структурные формулы **A-L** без учёта стереохимии.

Ещё одним способом получения нооткатона является реакция углеводорода валенсена с ди(трет-бутил)хроматом. Это природное соединение также обладает характерным запахом цитрусовых и может быть выделено из эфирного масла апельсина.



2. Приведите структурную формулу валенсена.

Из эфирного масла растения Ветивер может быть выделено ещё одно природное соединение схожего строения - изонооткатон. Однако изначально этому соединению приписали неверную структурную формулу и назвали α -ветивон. Позже с помощью

приведённого ниже синтеза была доказана верная структура изонооткатона.

3. Расшифруйте схему синтеза изонооткатона, структура которого обозначена буквой **X**. Приведите структурные формулы **M-X** без учёта стереохимии.

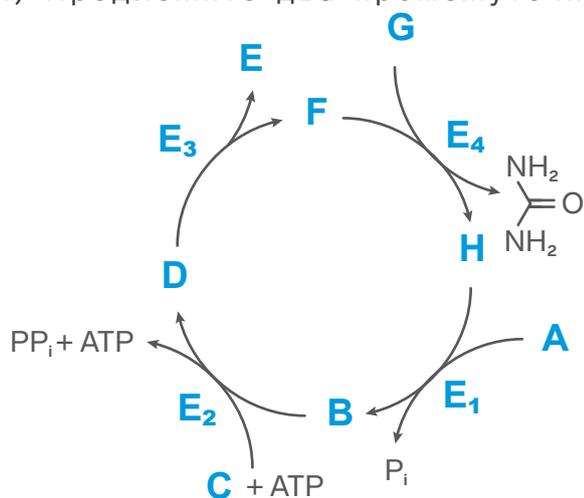
Задача 2. Старший брат Кребса

Орешков Сергей Денисович

Цикл мочевины, также известный как орнитинный или цикл Кребса-Гензелейта, представляет собой последовательность биохимических реакций млекопитающих, в результате которой ион аммония – конечный продукт катаболизма азотсодержащих соединений преобразуется в мочевины, выводимую почками.

В биохимический цикл входит не непосредственно ион аммония, а его производное, синтезируемое в митохондриях. Карбонат-ион в три стадии превращается в соединение **A** ($\omega_0=56.7\%$) при помощи всего одного фермента карбамоилфосфат-синтетазы.

1) Предложите два промежуточных



соединения в биосинтезе **A**, если известно, что первое не содержит азота, а суммарно для превращения иона аммония в **A** затрачивается две молекулы АТФ, а выделяется две молекулы АДФ и фосфат-ион.

2) Сразу после синтеза **A** вступает в орнитинный цикл. В ходе первого превращения, катализируемого ферментом **E₁**, одноименная аминокислота **H** транспортируется из цитоплазмы в митохондрию, где реагирует с **A** с образованием альфа-аминокислоты **B**, которая транспортируется из митохондрии в цитоплазму. Укажите структурные формулы соединений **A**, **B** и **H**. Обратите внимание, что здесь и далее необходимо указать наиболее предпочтительную форму соединений при физиологическом pH клетки.

3) Установите структуры оставшихся соединений участников цикла мочевины **C**, **D**, **E**, **F** и **G**, если известно, что **C** – двухосновная аминокислота, масса полностью протонированного молекулярного иона для вещества **D** составляет 146.0686 Да, а соединение **E** – ключевой компонент цикла лимонной кислоты, также носящего имя Х.А. Кребса, непределенная кислота.

4) Используя химическую интуицию, предложите названия ферментов **E**, **-E₄**, катализирующих превращения на схеме выше.

5) Какие из зашифрованных аминокислот являются каноническими, а какие неканоническими и почему?

6) Какие механизмы молекулярного транспорта из сквозь мембрану органелл вы знаете? Приведите примеры транспортируемых соединений для каждого механизма.

Задача 3. Загадка X

Андреев Максим Николаевич

Раствор вещества **X** тёмно-зелёного цвета (рис 1) используется в аналитической химии для осаждения крупных однозарядных катионов. При действии на **X** избытком йодоводородной кислоты выпадает желтый осадок и образуется коричневый раствор (рис 2), а в недостатке кислоты раствор остаётся зелёным (рис 3). Обработка раствора **X** серной кислотой приводит к белому осадку, выделению бурого газа и образованию голубого раствора. Концентрированная азотная кислота также выделяет бурый газ и раствор остаётся

зелёным (рис 4). А при действии на раствор **X** сульфата натрия выпадает белый осадок и раствор окрашивается в зеленый цвет. В присутствии ионов цезия **X** дает осадок тёмно-фиолетового, почти чёрного цвета, содержащий 32,72% цезия по массе.

Какие ещё ионы можно осадить реагентом **X**? Приведите 3 примера.

Определите формулу вещества **X** и запишите уравнения проведенных реакций.



рис 1



рис 2



рис 3



рис 4

B4A

Задачи школьных учителей

Подбор и
редактирование
задач:

Голубничная Мария
Сергеевна

Курамшин Булат Камилевич

член ЦПМК и жюри финального этапа ВсОШ-2023,
преподаватель XII химической образовательной программы

Задача 1. Жидкость с «неровным» составом

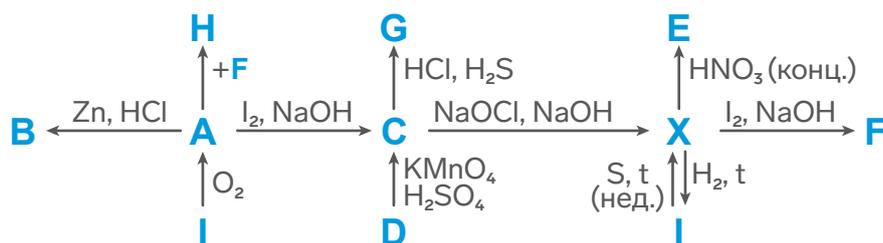
Неизвестная почти бесцветная прозрачная жидкость с плотностью 1,11 г/мл по результатам химического анализа содержит в 1 л по массе 9,30% водорода, 86,45% кислорода и азот.

1. Определите качественный и количественный состав этой жидкости, если известно, что она может взаимодействовать с магнием с выделением азота.
2. Напишите уравнения реакций взаимодействия этой жидкости с магнием, доломитом, пиритом и малахитом.
3. Опишите процессы, которые будут происходить при нагревании этой жидкости.
4. Рассчитайте pH этой жидкости.

Задача 2. Элемент-«зарник»

Искакова Альфия
Ахмедзановна

На схеме представлены превращения веществ, в состав каждого из которых входит элемент **X**.



Дополнительно известно, что:

1. **I** - бинарное кристаллическое вещество ярко-желтого цвета. В природе вещество **I** встречается в виде минерала и содержит 60,95 % **X**. Где применяется минерал **I**?
2. **C** и **D** имеют одинаковый качественный состав.

Определите неизвестные вещества, запишите уравнения реакций.

BSA

Задачи победителей конкурса

Подбор и
редактирование
задач:

Курамшин Булат Камилевич

член ЦПМК и жюри финального этапа ВсОШ-2023,
преподаватель XII химической образовательной программы

Лазутин Даниил

Задача 1. Несложное вещество X

Сложное вещество **X** реагирует с избытком разбавленной кислоты **C** с образованием газа **A** (реакция 1). Но если предварительно прокалить порошок **X** без доступа воздуха (до 700°C) (реакция 2), то при реакции с избытком разбавленного раствора **C** образуется газ **B** (реакция 3). Также газ **A** выделяется при растворении металла **Y** в 90% кислоте **C** (реакция 4). Через водный раствор хлорида **Z** ($\omega(\text{Y})=47.41\%$) пропускали газ **A**. В результате реакции образовался раствор кислоты **C** и соединения **G**, в состав которого так же входит металл **Y** (реакция 5). КЧ металла в **G** равно 2.

Определите вещества **A-Z** и напишите уравнения реакций 1-5, если известно, что из 1.0000 г **X** можно получить 0.0675 г **B**.

Семакин Гриша

Задача 2. Про уникальный металл X

Металл **X** знаменит своими уникальными физическими характеристиками и применяется в промышленности: от создания из него сверхтвёрдых материалов до использования его в ядерных реакторах.

X растворяется в смеси азотной и плавиковой кислот с образованием **X₁** (реакция 1). Вещество **X₂** образуется при реакции **X** со фтором. Действием **KBr** на **X₂** удаётся получить вещество **X₃** (реакция 3), которое реагирует с двумя эквивалентами **KF** с образованием вещества **X₄** (реакция 4). При сплавлении вещества **X₄** с **X** и **KF** синтезируют **X₅** ($\omega_{\text{X}} = 44.29\%$), в котором степень окисления **X** достаточно необычна для химии этого элемента.

Определите вещества **X, X₁, X₂, X₃, X₄, X₅** и напишите уравнения всех реакций. Дополнительно известно, что степень окисления **X** в **X₅** на два меньше, чем в **X₄**.

С каждым днём химия мне кажется всё сложнее, а вместе с тем - интереснее.

Никита Антонов, Великие Луки

Химия связана со многими другими науками, и куда глубже, чем мне казалось.

Иван Соболев, Нижний Новгород

11

Кристаллохимия

Беззубов Станислав Игоревич

член ЦПМК и жюри финального этапа ВсОШ-2023

Активное внедрение структурной информации и элементов кристаллохимии в задачи Всероссийской олимпиады школьников по химии, с одной стороны, демонстрирует обучающимся фундаментальную взаимосвязь между строением молекул и кристаллов и их свойствами, а с другой стороны, позволяет внести разнообразие в способы зашифровки соединений и делает задания более интересными за счет обширного иллюстративного материала.

Анализ результатов Заключительных этапов последних лет показывает, что уже многие школьники уверенно владеют техникой определения молекулярных масс соединений по кристаллографическим данным, знают основные структурные типы кристаллов неорганических соединений, грамотно оперируют ионными радиусами в расчетах. Тем же ребятам, которые еще недостаточно уверенно решают или даже побаиваются приступить к решению подобных задач,



можно порекомендовать начать с прочтения статьи, опубликованной в X номере этого журнала [1], в которой достаточно подробно изложены необходимые школьникам основы кристаллографии, а также обратить внимание на учебную литературу [2-4], содержащую в том числе ряд простых и полезных задач по кристаллохимии. Стараясь избегать повторений, в данной статье автор сосредоточится на изложении ряда важных аспектов кристаллохимии в свете их применения при составлении и решении заданий, иллюстрируя материал задачами, а также яркими примерами из исследовательской практики.

Изоструктурные и изоморфные кристаллы

Обычно в задачах с элементами кристаллохимии некоторое кристаллическое соединение зашифровано путем задания параметров его элементарной ячейки (или объема ячейки) и плотности кристаллов. При этом, как правило, предполагается, что число формульных единиц (**Z**) может быть определено из рисунка, что зачастую весьма затруднительно. Использование таких понятий, как изоструктурные кристаллы и изоморфные кристаллы, широко применяемых в кристаллохимии, позволяет избежать проблем с определением **Z**, а также показать связь не только между родственными соединениями (например, изоморфизм в серии KH_2PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, KH_2AsO_4), но и между разными классами соединений (например, NaCl и CaO – изоструктурны), что важно с методической точки зрения.

Изоструктурные кристаллы – кристаллы, принадлежащие к одному структурному типу, но не обязательно имеющие одинаковые параметры элементарной ячейки, состав и точное совпадение координат соответствующих атомов (ионов, молекул). Например, изоструктурны соли CaCO_3 , NaNO_3

и FeVO_3 , принадлежащие структурному типу кальцита.

Изоморфные кристаллы – кристаллы, имеющие идентичный структурный тип, параметры ячейки, а также положение атомов в ячейке. Характерное свойство изоморфных кристаллов – способность образовывать твердые растворы. Например, изоморфны кристаллы двойных солей Туттона $\text{M}'_2\text{M}''(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, где в качестве M' могут выступать Cs^+ , K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Tl^+ , а в роли M'' двухзарядные катионы металлов Cd , Co , Cr , Cu , Fe , Mg , Mn , Ni , V , Zn .

Проиллюстрируем изоструктурность следующей задачей.

Задача 1. Один из оксидов элемента **X** быстро растворяется в соляной кислоте с постепенным выделением водорода. Другой оксид, изоструктурный минералу галиту, имеет плотность 8.2 г/см^3 и параметр кристаллической решетки 5.14 \AA . Один из халькогенидов этого элемента, также изоструктурный галиту, имеет плотность 6.5 г/см^3 и параметр элементарной ячейки 6.58 \AA . Один из гидроксидов элемента **X**, содержащий 68.47% **X**, на воздухе постепенно переходит в другой гидроксид.

1. Установите элемент **X**, его оксиды, гидроксиды и упомянутый халькогенид. Какой из гидроксидов наиболее растворим в воде?
2. Ионный радиус кислорода 1.36 \AA . Определите ионные радиусы **X** и халькогена.
3. Как выделяют элемент **X** от сопутствующих ему элементов в природных ископаемых?
4. Напишите уравнения всех упомянутых реакций.

Минерал галит – это природный кристаллический хлорид натрия, значит,

изоструктурность оксида элемента **X** этому минералу означает принадлежность оксида структурному типу NaCl, откуда мы делаем два важных вывода. Во-первых, **Z** равно 4, во-вторых, формула оксида **XO**, а, значит, в этом оксиде **X** – двухзарядный. Рассчитать молекулярную массу оксида теперь не представляет труда, а потому предоставляем читателям возможность продолжить решение задачи 1 самостоятельно.

Координаты ячейки

Задать структуру соединения можно в координатах элементарной ячейки. Поясним это на примере структуры NaCl.

Поместим начало координат в нижнюю левую вершину единичного куба и расположим три взаимно перпендикулярные оси вдоль трех ребер куба (рис. 1А). Теперь координаты любой точки в пределах этого

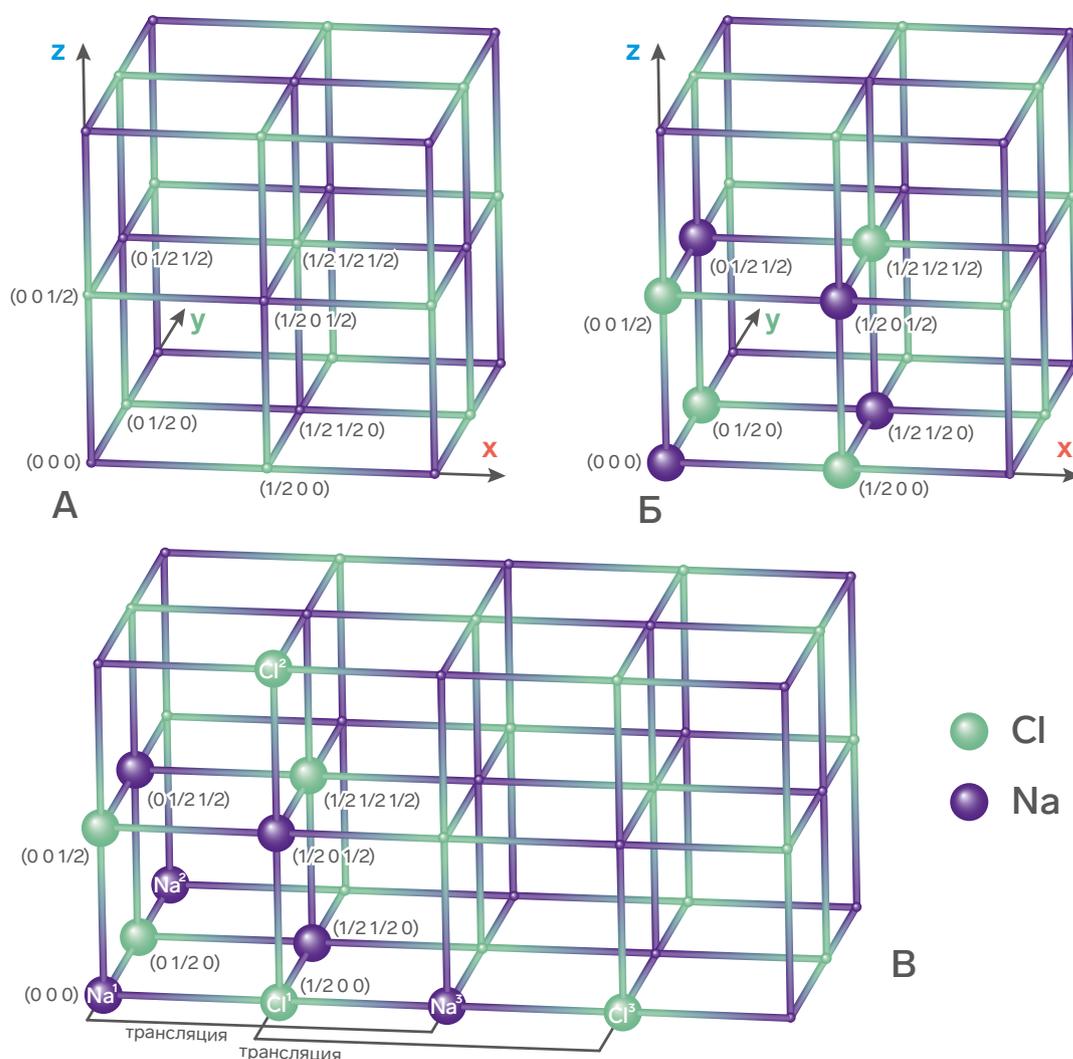


Рис. 1. Построение решетки NaCl с помощью координат и трансляций.

куба можно выразить тройкой чисел, каждое из которых не превышает единицы. Например, координаты центра куба (пересечения объемных диагоналей) составят $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$. Поместим катионы натрия в положения $0 \ 0 \ 0$, $\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0$, $\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2}$ и $0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}$, а анионы хлора в позиции с координатами $\frac{1}{2} \ 0 \ 0$, $0 \ \frac{1}{2} \ 0$, $0 \ 0 \ \frac{1}{2}$ и $\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}$ (рис. 1Б).

Остальные ионы в ячейке могут быть достроены путем «копирования и переноса» на длину ребра куба (то есть на единицу в координатах ячейки) вдоль координатных осей уже имеющихся восьми ионов. Например, катион Na1 с координатами $0 \ 0 \ 0$ в результате такой операции по оси x породит катион Na3 в положении $1 \ 0 \ 0$, а анион Cl1 даст Cl3 с координатами $\frac{3}{2} \ 0 \ 0$. Отметим, что поскольку анион Cl3 находится за пределами исходной элементарной ячейки, то формально это выражается в том, что координата x становится больше единицы. Понятно, что, продолжая операции размножения ионов, мы, в сущности, можем построить кристаллическую решетку NaCl. В заключение укажем, что описанная нами

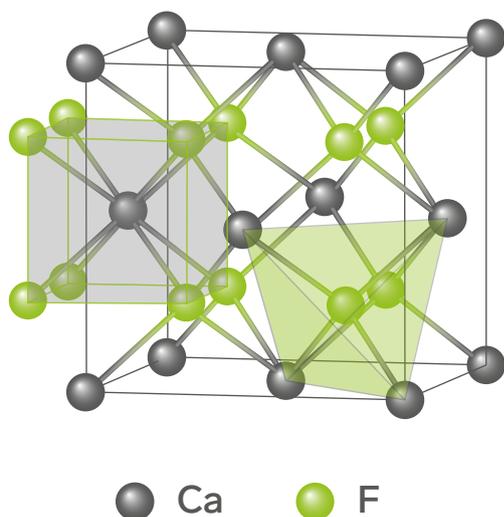


Рис. 2. Структура флюорита (CaF_2).

операция в кристаллографии называется трансляцией. Рассмотрим задачу для закрепления материала.

Задача 2. Рентгеноструктурный анализ силликалия показал, что соединение имеет кубическую структуру с ребром ячейки $7,15 \text{ \AA}$. Атомы калия находятся в положениях $0 \ 0 \ 0$, $\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0$, $0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2}$, а атомы кремния в положениях $0 \ 0 \ \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} \ 0 \ 0$, $0 \ \frac{1}{2} \ 0$, $\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}$. Все атомы водорода находятся в виде силли-аниона SiH_3^- и не создают напряжения в решетке.

1. Представьте на эскизе элементарную ячейку, показывающую относительные положения атомов калия и кремния. Какой соли изоструктурен силликалий? Как получить силликалий?

2. Рассчитайте расстояние между ближайшими атомами K – Si. Вычислите плотность кристалла.

Координационная теория в кристаллохимии

Создатель координационной теории Альфред Вернер, изучая, в частности, мооядерные комплексы хрома, в 1893 г предложил выделять многогранник, образованный лигандами, наиболее близко расположенными к центральному иону металла (для различения внутренней координационной сферы от внешней), и назвал его координационным полиэдром (КП). Число вершин такого многогранника получило название координационного числа (КЧ) металла. Этими терминами активно пользуются и по сей день, хотя по мере развития координационной химии были открыты и подробно изучены новые классы соединений, применение к которым положений классической теории Вернера стало затруднительным. Например, трудно сказать, каково координационное число железа в ферроцене, рения в соли $\text{K}_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$,

а во многих комплексах калия едва ли можно выделить ближнюю координационную сферу, поскольку расстояния металл-лиганды возрастают практически равномерно.

Тем не менее, в начале XX века, когда Максом Лауэ, Уильямом Лоренсом и Уильямом Генри Брэггами и др. с помощью рентгеновских лучей были установлены первые кристаллические структуры простых солей, оказалось достаточно удобно применять предложенные Вернером термины для описания полученных структур. Рассматривая, например, в структуре сфалерита (кубический ZnS) катион цинка, как центральный ион, а окружающие его анионы серы, как лиганды, можно установить, что $KЧ(Zn^{2+}) = 4$, а полиэдр – тетраэдр. Отметим, что, в кристаллохимии металлам (и вообще катионам) не принадлежит исключительное право быть в центре полиэдров, поэтому, применяя те же рассуждения к анионам серы, получим $KЧ(S^{2-}) = 4$, полиэдр – тетраэдр. Рассмотрим задачу.

Задача 3. На рис. 2 представлена структура флюорита (CaF₂).

1. Соотнесите тип иона с цветом шара.
2. Структура кубическая. Напишите координаты всех ионов в элементарной ячейке.
3. Опишите структуру в терминах КЧ и КП.

Можно знать структуру флюорита, и тогда отнесение шаров элементарно. Можно подсчитать количество разных шаров в ячейке, найти соотношение между ними и провести отнесение. Рассмотрим способ, базирующийся на зарядовом балансе кристалла. Мы видим, что каждый серый шар окружен восемью зелеными шарами, тогда как каждый зеленый – только четырьмя серыми шарами, то есть КЧ серых шаров в 2 раза больше КЧ зеленых. Из условия электронейтральности кристалла

следует, что заряд (по модулю) серых шаров должен быть вдвое больше заряда зеленых, значит, серые шары – катионы кальция, а зеленые – анионы фтора.

Использование принципа электронейтральности позволило Лайнусу Полингу в 1929 г сформулировать одно из пяти своих кристаллохимических правил [5]. В видоизмененном виде оно звучит так: для соединений состава A_mB_n со связями А-В выполняется соотношение $m \cdot KЧ(A) = n \cdot KЧ(B)$. Именно это равенство мы применяли при решении задачи 3.

Установленные на весьма ограниченном экспериментальном материале правила Полинга сыграли важную роль на начальном этапе развития кристаллохимии. В настоящее время они практически утратили свою научную ценность, поскольку современные статистические исследования на основе анализа больших массивов данных показали, что эти правила одновременно выполняются лишь для малой доли известных структур [6]. Вместе с тем, эти правила оказываются полезными при обучении, когда на простых неискаженных структурах, в которых ионы имеют низкие КЧ (< 8), обучающиеся усваивают как соотношения между ионными радиусами катионов и анионов влияют на стабильность кристаллических структур, каковы наиболее вероятные способы сочленения полиэдров в кристаллах, какие полиэдры характерны для того или иного иона и т.д.

Анализ длин связей

Современные структурные исследования в обязательном порядке включают статистический анализ полученных ранее данных. Все опубликованные структуры содержатся в трех банках данных – Кембриджском банке структурных данных (около 1 100 000 структур органических, металлоорганических и комплексных

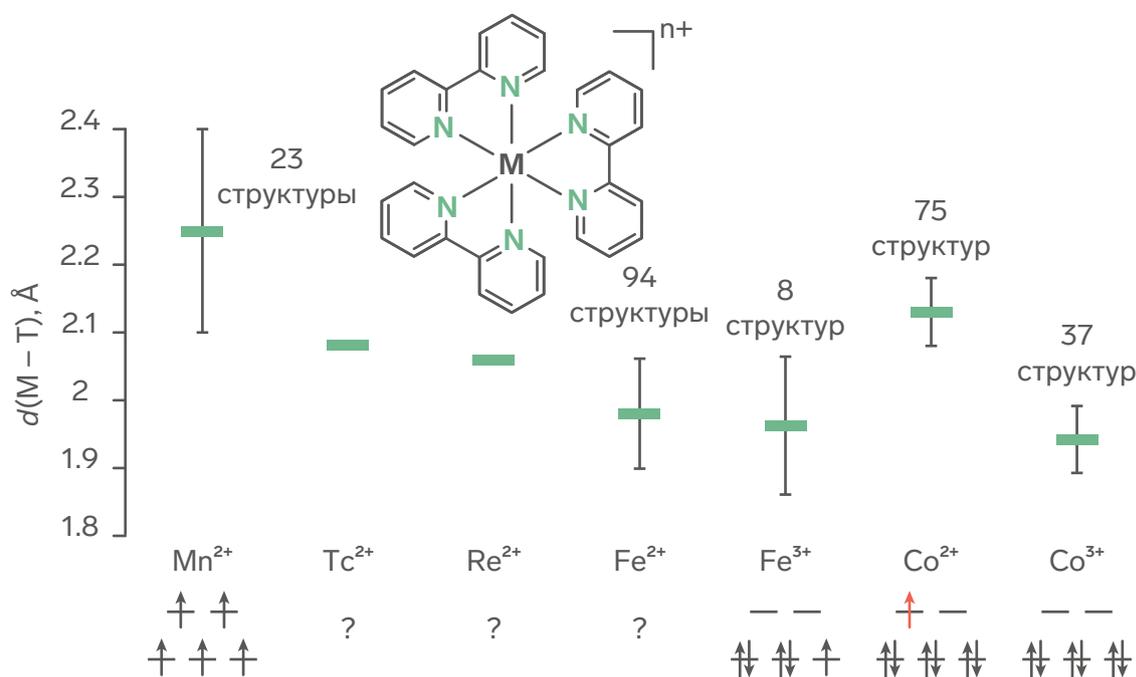


Рис. 3. Средние длины связей металл-азот в структурах комплексов $[M(\text{bipy})_3]^{n+}$ (bipy – 2,2'-дипиридил) для $M = \text{Mn}^{2+}, \text{Tc}^{2+}, \text{Re}^{2+}, \text{Fe}^{2+/3+}$ и $\text{Co}^{2+/3+}$.

соединений), Банке данных неорганических структур (около 270 000 структур неорганических соединений) и Банке данных белковых структур (около 200 000 штук) [7-9]. Доступ к такому обширному экспериментальному материалу открывает большие возможности по построению корреляций «состав-структура-свойства». Проиллюстрируем это с помощью задачи.

Задача 4. Анализ рентгеноструктурных данных по комплексам $[M(\text{bipy})_3]^{n+}$ ($n = 2$ или 3 , bipy = 2,2'-дипиридил) для некоторых переходных металлов показал следующую зависимость (рис. 3) средней длины связи металл-азот (с доверительным интервалом, а также количеством структур, по которым собрана статистика) от типа и заряда центрального иона [10]. Для некоторых катионов приведены схемы расщепления d-орбиталей.

1. Напишите электронные конфигурации атомов Mn, Tc, Re, Fe и Co, а также образованных из них двух- и трехзарядных

катионов. Что такое низкоспиновые и высокоспиновые комплексы?

2. Почему длины связей $\text{Fe}^{2+} - \text{N}$ и $\text{Fe}^{3+} - \text{N}$ практически совпадают, тогда как $\text{Co}^{2+} - \text{N}$ и $\text{Co}^{3+} - \text{N}$ резко отличаются?

3. Почему в комплексах технеция(II) и рения(II) длины связей заметно ниже, чем в аналогичном комплексе марганца(II)?

4. Как Вы считаете, среднее расстояние металл-азот в аналогичном комплексе никеля(II) будет ближе к $d(\text{Co}^{2+} - \text{N})$ или $d(\text{Fe}^{2+} - \text{N})$?

Сопоставление длин связей для комплексов кобальта +2 и +3 с соответствующими диаграммами расщепления d-орбиталей показывает, что наличие электрона на разрыхляющей eg-орбитали приводит к удлинению связи $\text{Co} - \text{N}$. Для комплексов железа мы видим практически идентичные длины связей независимо от заряда центрального иона, что свидетельствует

о низкоспиновой d^6 -конфигурации катиона в комплексе железа(II) с 2,2'-дипиридилем.

История координационной химии знает примеры того, как недостаточное внимание к длинам связей в структурах стоило значимых

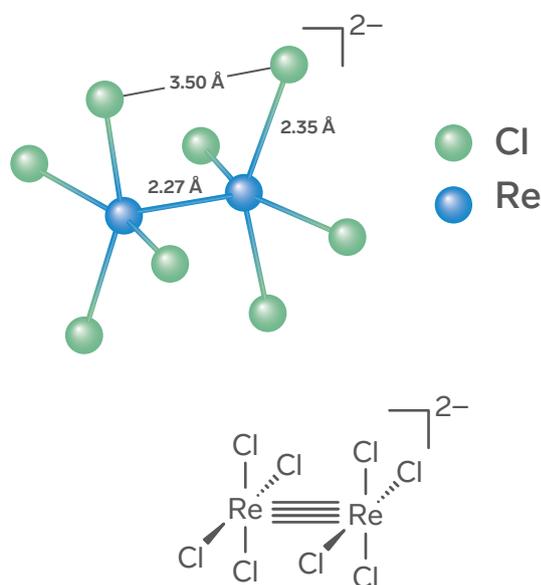


Рис. 4. Структура аниона $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$.

научных открытий. В 1963 г советские авторы опубликовали кристаллическую структуру нового комплекса рения [11], которому был приписан состав $(\text{PyH})\text{HReCl}_4$ (PyH^+ – катион пиридиния) с металлом в степени окисления +2. Авторы определили кратчайшее расстояние $d(\text{Re} - \text{Re}) = 2.22 \text{ \AA}$, оказавшееся практически на $0,5 \text{ \AA}$ меньше, чем в структуре металлического рения, но не обратили на это должного внимания. Через некоторое время один из сотрудников лаборатории Франка Коттона, знавший русский язык, показал перевод этой статьи своему шефу, отчего тот принял резкое решение отменить свой отпуск, собрал лабораторию и поручил сотрудникам срочно проверить опубликованные результаты. Удалось получить соль $\text{K}_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$

и установить ее кристаллическую структуру [12], где два атома рения аниона $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ снова удивительным образом расположились на расстоянии $d(\text{Re} - \text{Re}) = 2.27 \text{ \AA}$ (рис. 4).

Столь короткую связь интерпретировали как четверную, что несколько позднее было объяснено с позиции теории молекулярных орбиталей. Таким образом, открытие четверной связи металл-металл прочно утвердилось за Коттоном и его сотрудниками. Впоследствии, подобные связи были обнаружены во многих комплексных соединениях, например в широко известном ацетатном комплексе хрома(II).

В упомянутой работе советских авторов неверная интерпретация результатов была отчасти следствием того, что атомы водорода в структуре не могли быть достоверно локализованы. Стоит отметить, что и в настоящее время надежное определение координат атомов водорода по рентгеновским исследованиям в рутинных экспериментах возможно лишь в отсутствие тяжелых элементов (тяжелее хлора). Поэтому локализацию атомов водорода очень часто осуществляют, исходя из геометрических соображений. Проиллюстрируем это на примере.

Рентгеноструктурный анализ кристаллической азотной кислоты дал распределение электронной плотности в кристалле, фрагмент сечения которой показан на рис. 5.

Обратите внимание, что на карте имеется лишь 4 явных пика электронной плотности, тогда как азотная кислота состоит из 5 атомов. Невысокое качество эксперимента не позволяет выявить положение атома водорода из распределения электронной плотности. Однако, сравнение длин связей азот-кислород показывает, что есть две связи приблизительно одинаковой длины (около $1,213$ и $1,224 \text{ \AA}$),



Рис. 5. Фрагмент сечение электронной плотности кристалла HNO_3 .

в то время как третья заметно длиннее (1,343 Å). Учитывая то, что с увеличением кратности связи межатомные расстояния сокращаются, можно утверждать, что более длинная связь N – O одинарная, и тогда протон должен быть связан с атомом кислорода, расположенным слева на рис. 5.

Знание характерных длин связей значительно помогает как при расшифровке кристаллических структур, так и при составлении и решении разнообразных задач. В заключение приведем таблицу типичных межатомных расстояний, которая, как и весь изложенный здесь материал, весьма вероятно окажутся полезными педагогам и учащимся при подготовке к Всероссийской олимпиаде школьников по химии.

Литература

1. Крысанов Н.С., Основы кристаллического строения твёрдых тел, Журнал Х Химической образовательной смены, Сириус, 2021, С. 47–53.
2. Зоркий П.М., Задачник по кристаллохимии и кристаллографии. М.: Изд-во МГУ, 1981, 40 с. (имеет смысл смотреть главы 8 – 11 и приложение).
3. Солодовников С.Ф., Основные термины и понятия структурной кристаллографии и кристаллохимии (словарь-пособие). Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2005, 113 с.
4. Розова М.Г., Шпанченко Р.В., Элементы структурной неорганической химии, М.: каф. неорг. химии хим. ф-та МГУ, 2001, 23 с.
5. Pauling L., The principles determining the structure of complex ionic crystals, J. Am. Chem. Soc., 1929, V. 51, №4, P. 1010–1026.
6. George J., Waroquiers D., Di Stefano D., Petretto G., Rignanese G.-M., Hautier G., The limited predictive power of the Pauling rules, Angew. Chem. Int. Ed., 2020, V. 59, №19, P. 7569–7575.
7. <https://www.ccdc.cam.ac.uk/>
8. <https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/>
9. <http://www.wwpdb.org/>
10. Wang M., England J., Weyhermüller T., Wieghardt K., Molecular and electronic structures of the members of the electron transfer series $[\text{Mn}(\text{bpy})_3]_n$ ($n = 2+, 1+, 0, 1-$) and $[\text{Mn}(\text{tpy})_2]_m$ ($m = 4+, 3+, 2+, 1+, 0$). An experimental and density functional theory study, Inorg. Chem, 2014, V. 53, №4, P. 2276–2287.
11. Кузнецов В.Г., Козьмин П.А., Изучение структуры $(\text{PyH})\text{HReCl}_4$, Журн. структ. хим., 1963, Т. 4, №1, С. 55–62.

12.Cotton F.A., Harris C.B., The crystal and molecular structure of dipotassium octachlorodirhenate(III) dihydrate, $K_2[Re_2Cl_8] \cdot 2H_2O$, Inorg. Chem., 1965, V. 4, N°3, P. 330–333.

Табл. 1. Характерные значения межатомных расстояний между неметаллами в ангстремах ($\text{Å} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ м}$).

Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
H—H	0.74	N—N	1.45	C—C	1.54
F—F	1.41	N=N	1.24	C=C	1.34
Cl—Cl	1.99	N≡N	1.10	C≡C	1.20
Br—Br	2.28	N—O	1.43	C—F	1.35
I—I	2.67	N—Cl	1.90	C—Cl	1.77
H—F	0.92	N=O	1.18	C—Br	1.94
H—Cl	1.28	P—Br	2.22	C—I	2.13
H—Br	1.41	P—Cl	2.04	C—O	1.42
H—I	1.61	P—N	1.66	C=O	1.21
O—O	1.48	P—O	1.65	C—N	1.46
O=O	1.21	P=O	1.52	C=N	1.21
O—H	0.96	S—Cl	2.05	C≡N	1.16
O—F	1.42	S—F	1.56	C—S	1.82
O—Cl	1.70	S—S	2.00	C=S	1.61
Si—F	1.58	S—H	1.34	C—P	1.85

21

Альдольная конденсация

Качмаржик Александр Денисович

Член жюри финального этапа ВсОШ-2023

Обязательной составляющей органического синтеза биологически активных веществ являются реакции, позволяющие увеличивать углеродный скелет молекулы. В тонком органическом синтезе с этой целью широко используются реакции циклоприсоединения, конденсации, а также реакции кросс-сочетания и метатезиса. Кроме того, в синтезе биологически активных веществ необходимо использовать стереоселективные реакции, поскольку различные оптические изомеры одного и того же вещества могут проявлять разную биологическую активность в организме.

Считается, что реакция альдольной конденсации была открыта в 1872 году независимо друг от друга двумя учеными – Шарлем Адольфом Вюрцем и Александром Бородиным. В общем случае реакция представляет собой взаимодействие

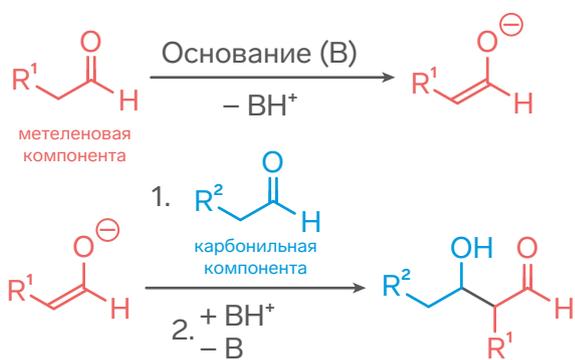


Рис. 1.

двух карбонильных соединений в присутствии основания, приводящее к образованию β-гидроксикарбонильного соединения. Вещество, подвергающееся енолизации и вступающее в реакцию в качестве С-нуклеофила принято называть метиленовой компонентой конденсации, а вещество, выступающее в роли электрофила и принимающее нуклеофильную атаку по своей карбонильной группе – карбонильной компонентой (рис. 1).

В случае использования кетонов в качестве метиленовой компоненты важно контролировать также и направление енолизации. Енолят, имеющий большее число заместителей при двойной связи «углерод-углерод», называют термодинамическим, а енолят, имеющий меньшее число заместителей – кинетическим. Для получения термодинамических енолятов обычно используют основания небольшого размера (EtONa, NaH) при комнатной температуре. Образование кинетических енолятов обычно проводится в присутствии объёмных оснований (LDA, LiHMDS) при -78°C (рис. 2).

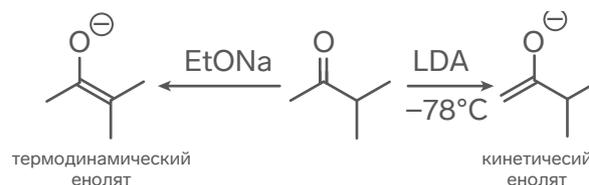
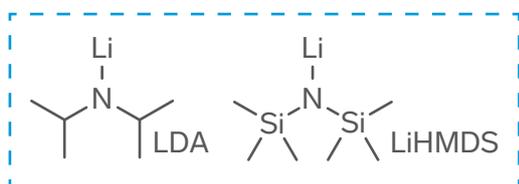


Рис.2.



Некоторые карбонильные соединения при проведении енолизации в одних и тех же условиях способны образовывать два изомерных енолята: (E)- и (Z)-, каждый из которых, в свою очередь, способен давать по два энантиомера в качестве продуктов

металла из основания и карбонильная компонента образуют переходное состояние в конформации «кресло», причём преимущественно таким образом, чтобы минимизировать невыгодные взаимодействия между аксиальными заместителями (или, наоборот, максимизировать эффективные взаимодействия) (рис. 4). Так, например, если в качестве карбонильной компоненты используется альдегид ($R^4 = H$), (Z)-енолят преимущественно будет образовывать син-аддукт, а (E)-енолят – анти-аддукт. Если же заместители R^2 и R^4 образуют, например,

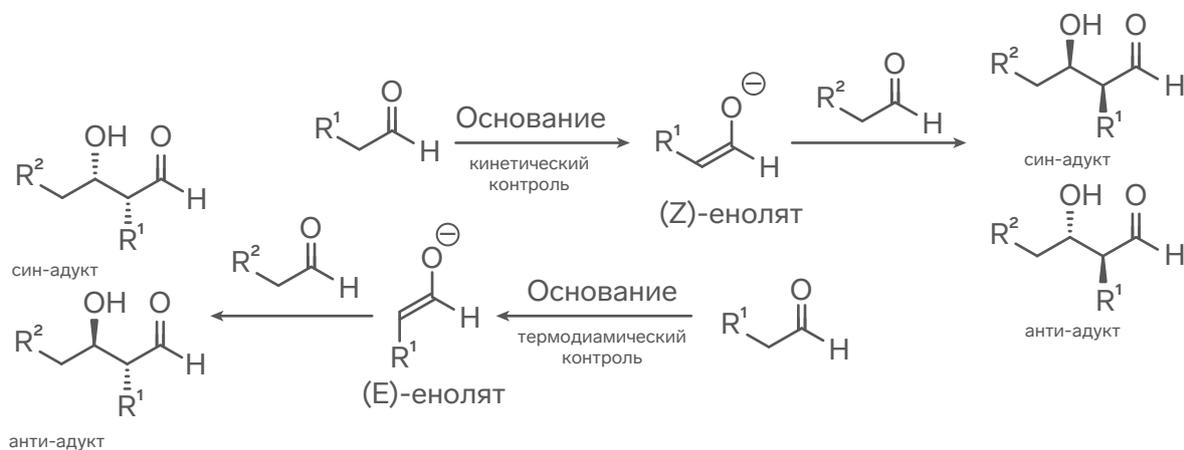


Рис.3.

реакции. Очевидно, говоря об образовании одного или другого изомерного енолята, мы опять имеем дело с продуктами кинетического и термодинамического контроля. Итого, теоретически возможно образование двух син- и двух анти-аддуктов альдольной конденсации (рис. 3).

Для описания стереохимии альдольной конденсации обычно пользуются моделью Циммермана-Тракслера, в соответствии с которой каждый из енолятов способен преимущественно образовывать только один из двух возможных энантиомеров, причём стереохимический результат реакции зависит от природы заместителей при карбонильных группах. В соответствии с моделью Циммермана-Тракслера, енолят-ион, катион

водородные связи, стереохимический результат реакции будет противоположным.

Существуют варианты альдольной конденсации, позволяющие получить продукты с очень большим энантиомерным избытком. Одной из таких реакций является реакция Эванса, суть которой заключается во введении к карбонильной группе метиленовой компоненты хирального оксазолидинонового фрагмента. Стереохимический результат реакции в данном случае контролируется конфигурацией четвертого атома углерода оксазолидинона. В таком случае в шестичленном переходном состоянии заместитель при карбонильной группе карбонильной компоненты, имеющий меньший размер, всегда будет располагаться

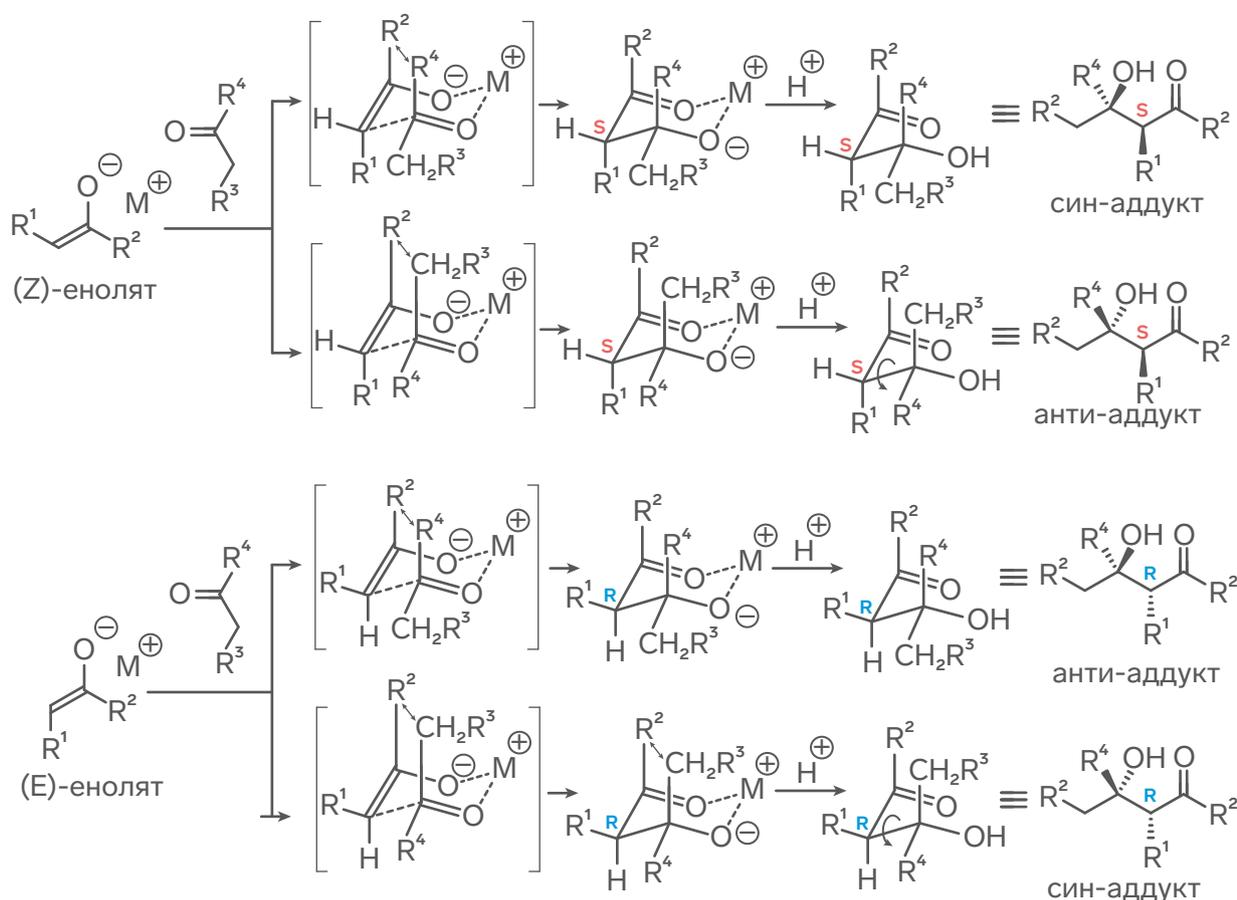


Рис.4.

в аксиальном положении. Для увеличения энантиомерного избытка также часто используются специальные соединения, позволяющие проводить енолизацию преимущественно в одном направлении.

Наибольшее распространение в реакции Эванса получили дибутилбортрифлат – $(n\text{-Bu})_2\text{BOTf}$ и дициклогексилбортрифлат – $(c\text{-Hex})_2\text{BOTf}$; енолизация в данном случае протекает с преимущественным

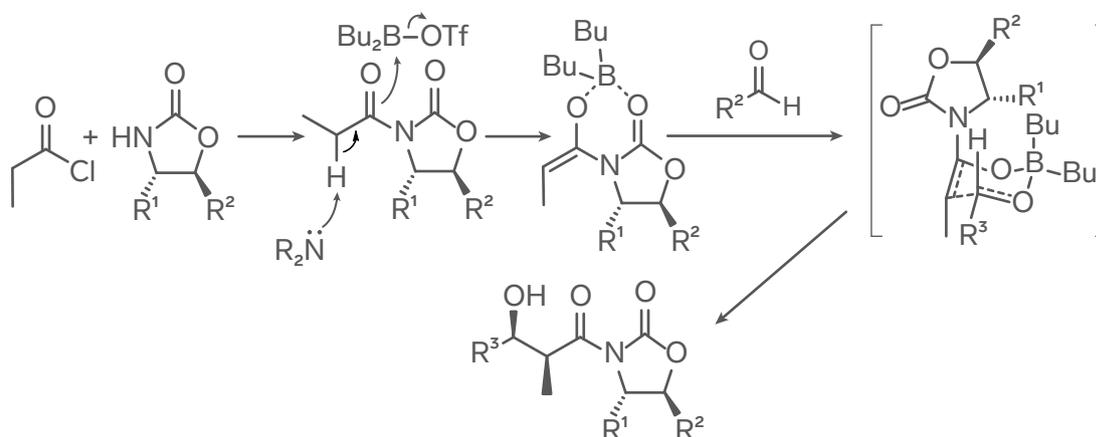


Рис.5.

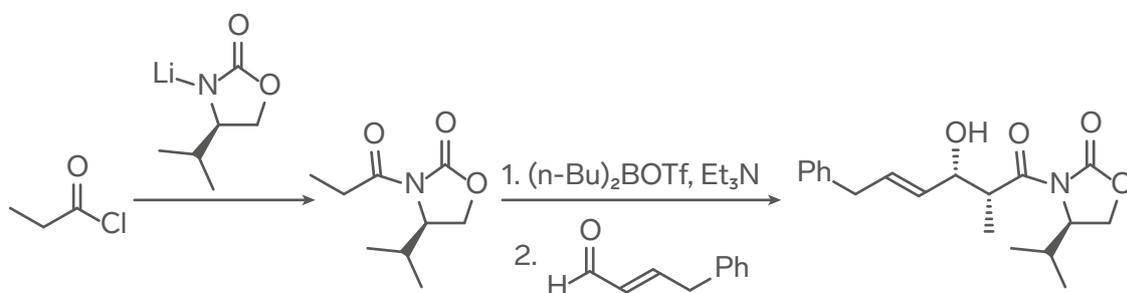


Рис. 6.

образованием (Z)-енолята, что приводит к стереоселективному образованию син-аддукта (рис. 5). Данная реакция получила очень широкое распространение в стереоселективном синтезе различных природных поликетидов.

Реакция Эванса была использована, например, в полном синтезе природного дитерпеноида зуфогелиосноида D, впервые выделенного из молочая *Euphorbia helioscopia* (рис. 6)

Другой распространенный стереоселективный вариант альдольной конденсации – реакция Хайоша-Перриша-Эдера-Сойера-Вихерта, в которой для нужного стереохимического направления конденсации используется (L)-пролин. Сначала (L)-пролин вступает

в реакцию с метиленовой компонентой с образованием (E)-енамина. Образующийся енамин далее вступает в реакцию с карбонильной компонентой, причём в переходном состоянии реализуется водородная связь между протоном карбоксильной группы пролина и кислородом карбонильной группы карбонильной компоненты. Данная реакция позволяет получить анти-аддукт, нехарактерный для «нормальной» альдольной конденсации, протекающей в соответствии с моделью Циммермана-Тракслера (рис. 7). Реакция Хайоша-Перриша-Эдера-Сойера-Вихерта также нашла свое применение в стереоселективном органическом синтезе, в частности, в синтезе некоторых стероидных гормонов.

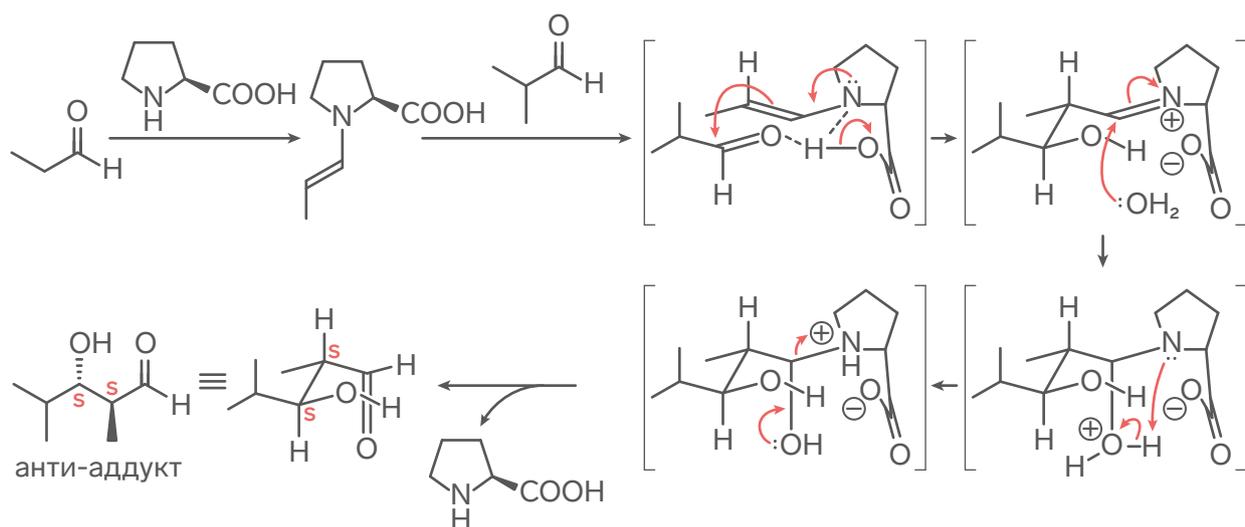
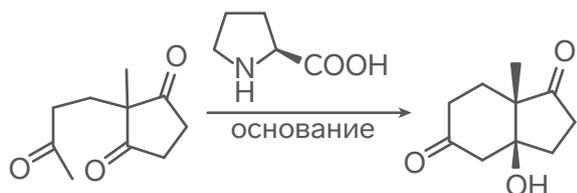
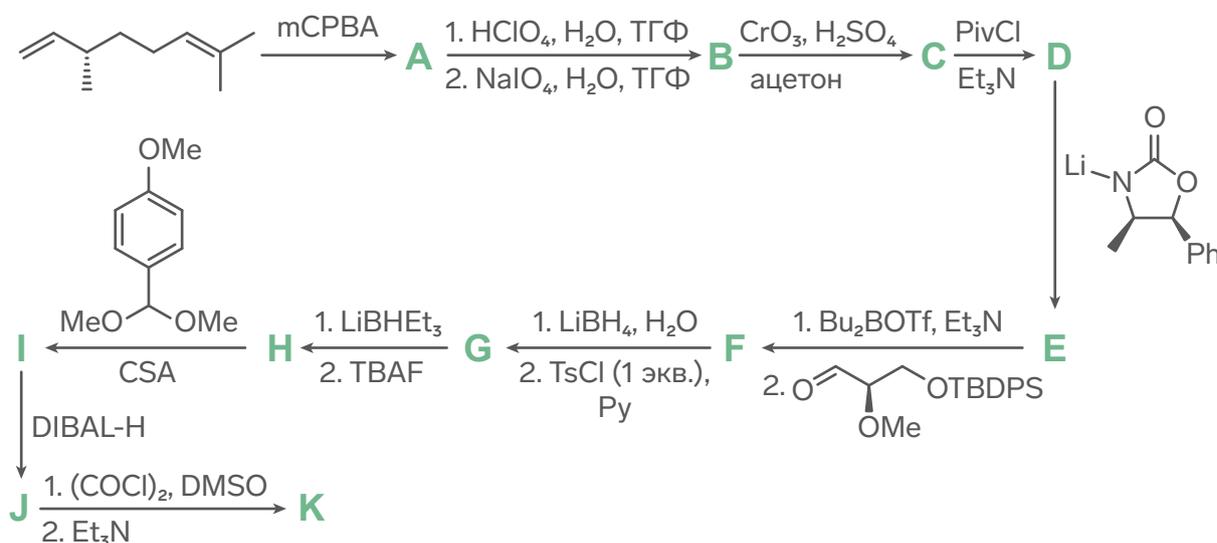


Рис. 7.

Ниже на рисунке 8 приведена схема первой реакции, проведенной по методике Хайоша и Перриша с использованием (L)-пролина:



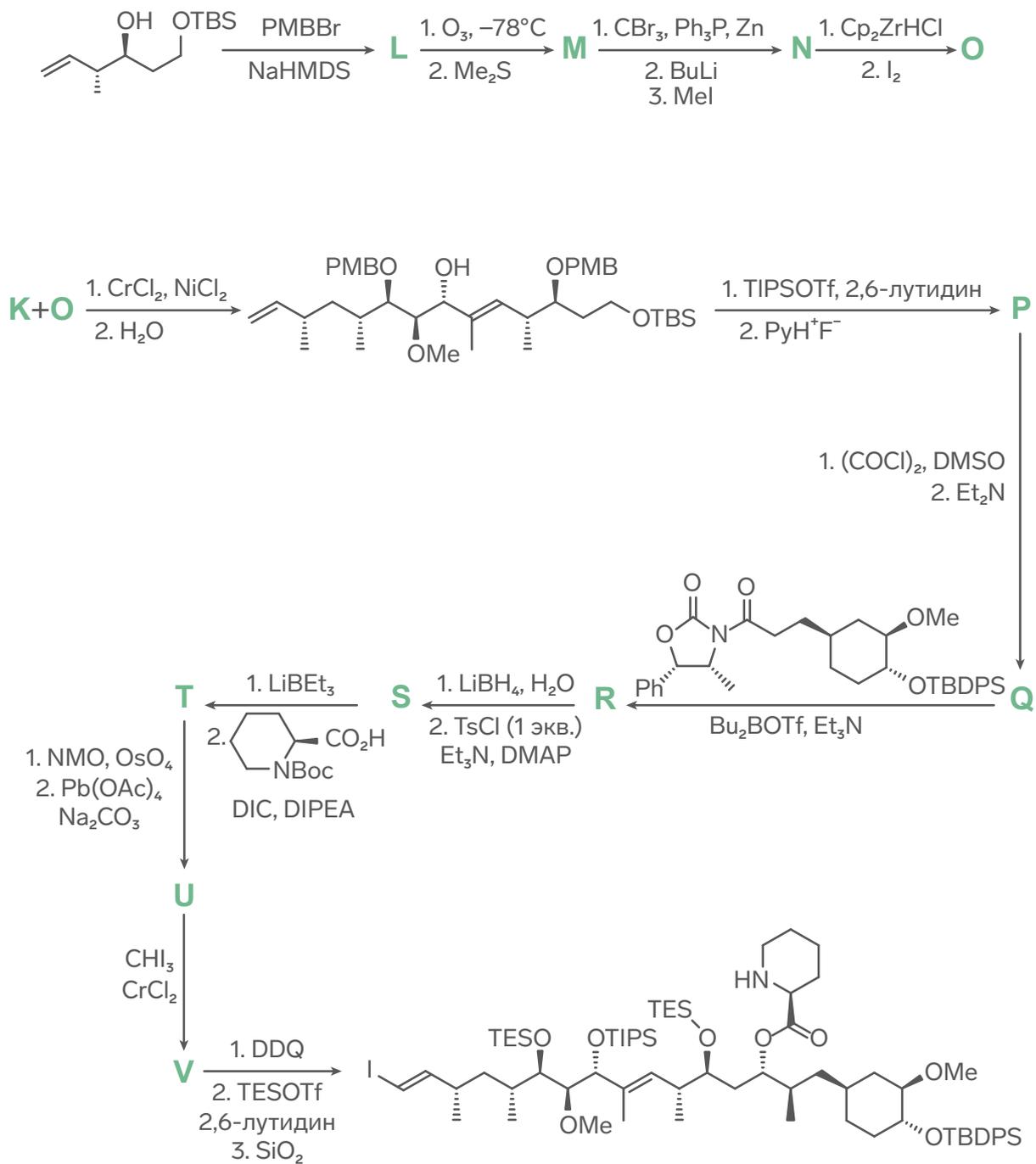
Реакция Эванса дважды была использована в стереоселективном синтезе рапамицина – иммунодепрессанта, применяемого для искусственного угнетения иммунитета при трансплантации органов. Данному полному синтезу, осуществленному группой известного специалиста в области органической химии – Кирьякоса Николау – была посвящена задача теоретического тура по выбору раздела «Органическая химия» заключительного этапа ВсОШ-2023 по химии, прошедшего в «Сириусе». Схема синтеза из задачи представлена ниже:

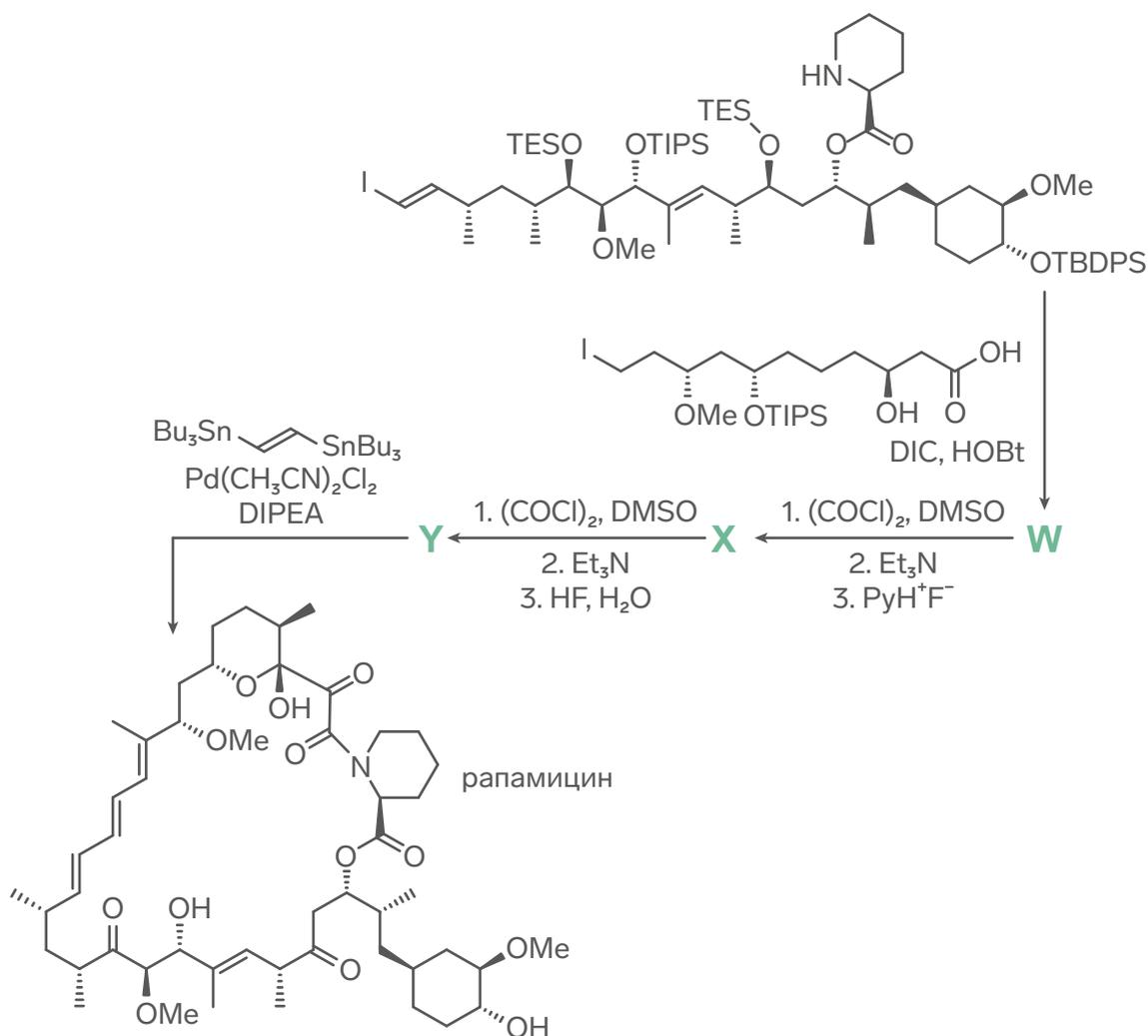


Задание: изобразите структурные формулы соединений **A – Y**.

Рекомендуемая литература для изучения органической химии:

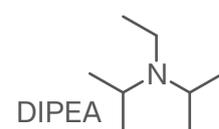
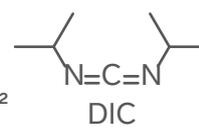
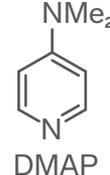
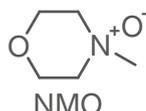
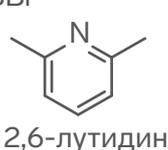
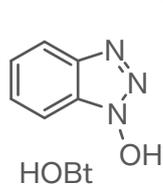
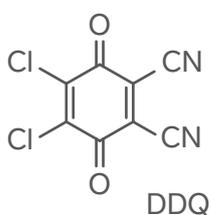
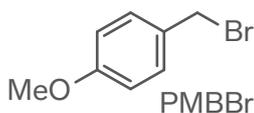
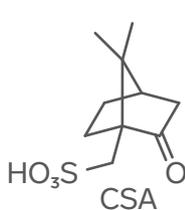
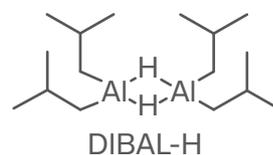
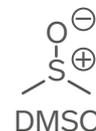
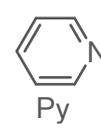
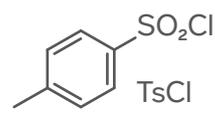
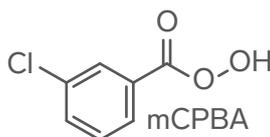
1. Clayden, J., Greeves, N., Warren, S. and Wothers, P. (2012) Organic Chemistry (2nd ed). Oxford University Press Inc., New York, 1133.
2. Смит, В.А., Дильман, А.Д. (2015) Основы Современного Органического Синтеза (4-е изд.). БИНОМ. Лаборатория знаний, Москва, 750.
3. Li, J.J. (2021) Name Reactions – A Collection of Detailed Mechanisms and Synthetic Applications (6th ed). Springer Nature Switzerland AG, 601.
4. Ласло, П. (1998) Логика Органического Синтеза (в 2-х т.). Мир, Москва, 429.





Me = CH₃
 Et = C₂H₅
ⁱPr = Me₂CH
 Bu = n-C₄H₉
^tBu = Me₃C
 Ph = C₆H₅
 TES = Et₃Si
 TIPS = ⁱPr₃Si
 TBS = ^tBuMe₂Si
 TBDPS = ^tBuPh₂Si

Ac = CH₃CO
 Piv = ^tBuCO
 Boc = ^tBuOCO
 Tf = CF₃SO₂
 Cp = циклопентадиенил
 TBAF = Bu₄H⁺F⁻
 NaHMDS = NaN(SiMe₃)₂



3A

Вторичные мессенджеры

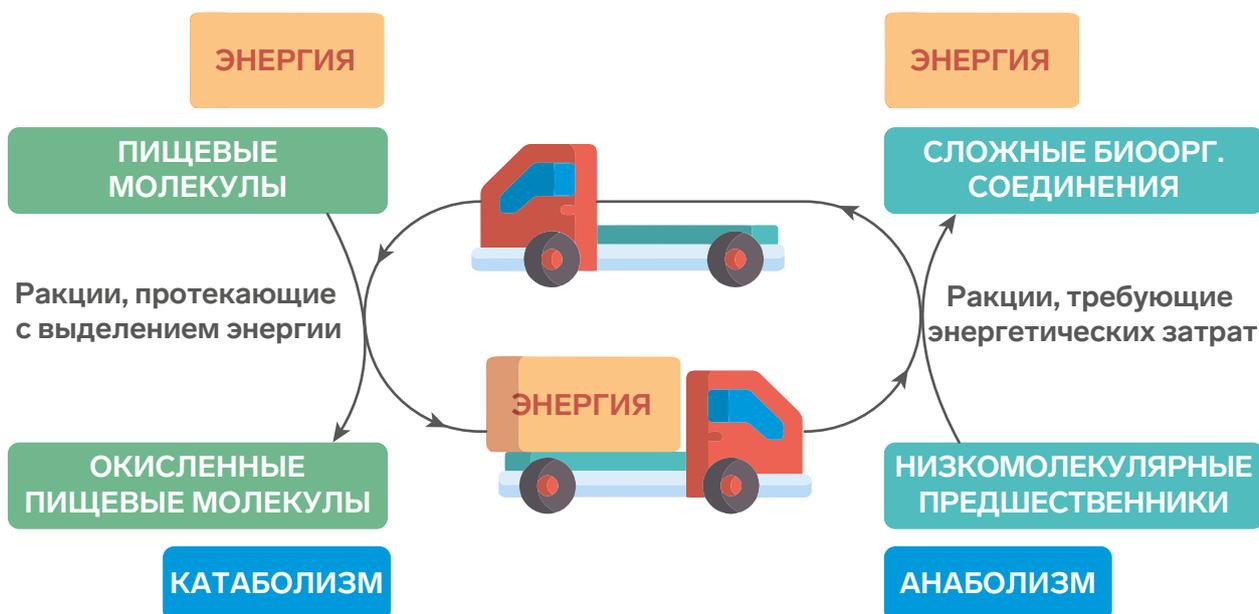
Ожималов Илья Дмитриевич

Член жюри финального этапа ВсОШ-2023

Катаболизм – совокупность химических процессов, в результате которых происходит распад биологических молекул до меньших молекул с запасанием энергетических эквивалентов (АТФ, NADH, электрохимических градиентов). Анаболизм – совокупность химических процессов, в результате которых происходит синтез сложных биологических молекул из меньших предшественников с расходом энергетических запасов клетки. Конечными продуктами анаболических путей являются такие вещества, как белки, липиды, полисахариды, нуклеиновые кислоты и различные специфические вещества – биологические активные молекулы, кофакторы, сигнальные молекулы и т.д. Катаболизм и анаболизм в совокупности представляют собой клеточный метаболизм.

Однако, анаболические и катаболические пути должны быть строго урегулированы в своей активности, поскольку в противном случае это приведет к дисгармоничному расходованию клеточных ресурсов и, в конечном итоге – клеточной гибели.

Для регуляции процессов синтеза и распада необходимо участие гуморальных сигналов, то есть воздействие сигнальных молекул на клетку с целью изменения ее метаболизма. Сигнальные молекулы, действуя на клетку из вне, должны передавать свой сигнал внутрь клетки (по цитоплазме или к ядру) без проникновения через мембрану, поэтому внутри клетки у них должны быть особые способы трансдукции сигнала. Одним из таких способов является синтез вторичных



мессенджеров в ответ на стимуляцию рецептора, расположенного на поверхности мембраны, сигнальным веществом (например, гормоном). В результате связывания гормона с рецептором происходит серия конформационных изменений белка, приводящая к передаче сигнала на прилежащие к белку изнутри клеточной мембраны эффекторные ферменты. Они и запускают синтез внутриклеточных передатчиков информации – вторичных мессенджеров.

Условия для объявления вещества вторичным мессенджером достаточно жесткие, поэтому на сегодняшний день доказано не более 10 молекул, которые способны выполнять функцию вторичных мессенджеров. Условия:

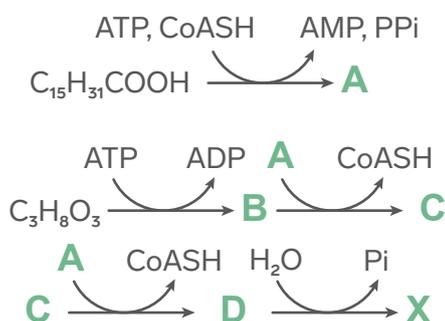
- молекула не представляет собой полипептид или другой полимер
- в отсутствие этой молекулы сигнал гормона не проводится
- внутриклеточное добавление этого вещества без гормонального воздействия имитирует эффекты гормона
- существует система синтеза и распада вторичного мессенджера
- низкий базальный уровень вторичного мессенджера и его увеличение при воздействии гормона
- существует специфическая мишень воздействия вторичного мессенджера

Так, на заключительном этапе ВсОШ по химии 2023 задача №1 в разделе «Химия и жизнь» была посвящена синтезу различных вторичных мессенджеров.

Например, наиболее простой органический мессенджер диацилглицерин (DAG) может синтезироваться в организме человека, во-первых, в качестве предшественника триацилглицеридов, выступающих в роли запасяющих молекул. Активация такого синтеза происходит под действием инсулина

на клетки печени и жировой ткани, однако в таком случае диацилглицерин не является вторичным мессенджером.

Задание: расшифруйте цепочку превращений, приводящих к синтезу диацилглицерола



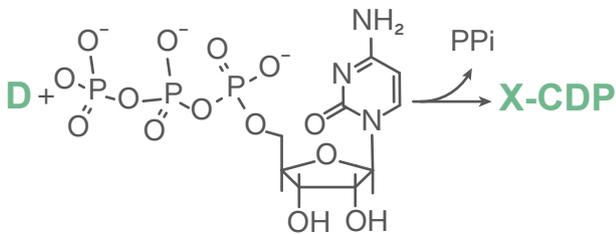
В этой цепочке реализуется реакция активации жирной кислоты путем создания ее макроэргического тиоэфира с коферментом А. Энергия для проведения этерификации получается из гидролиза молекулы АТФ, а образуемый при этом АМР временно присоединяется к жирной кислоте с формированием интермедиата – ациладенилата. В последующем происходит присоединение активированных жирных кислот к глицерину, который выступает каркасом для построения глицеролипидов.

Во-вторых, если рассматривать DAG в качестве вторичного мессенджера, DAG может синтезироваться при расщеплении сложного липида фосфатидилинозитол-4,5-бисфосфата (принято сокращать аббревиатурой PIP2) фосфолипазой С. В такой реакции помимо DAG дополнительно образуется другой вторичный мессенджер – инозитол-1,4,5-трисфосфат.

Синтез PIP2 начинается с активации DAG путем создания его цитидин-дифосфата. В такой реакции остаток CDP присоединяется

с несколькими целями – создание макроэргической связи, энергия гидролиза которой будет способствовать протеканию реакции соединения с инозитолом, и создание «направляющей» части молекулы (остаток CDP специфически распознается белками, ответственными за метаболизм липидов, а остаток UDP, например, выполняет ту же функцию, но для углеводов)

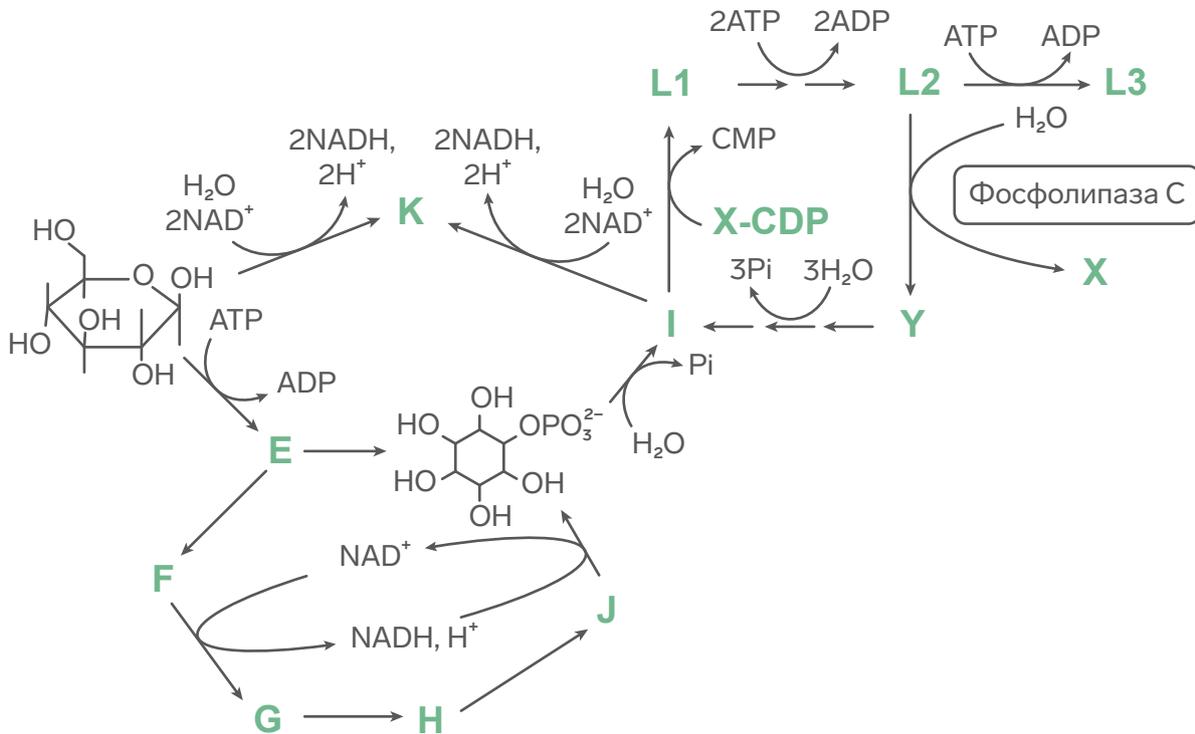
Задание: определите структуру цитидиндифосфат-диацилглицерола

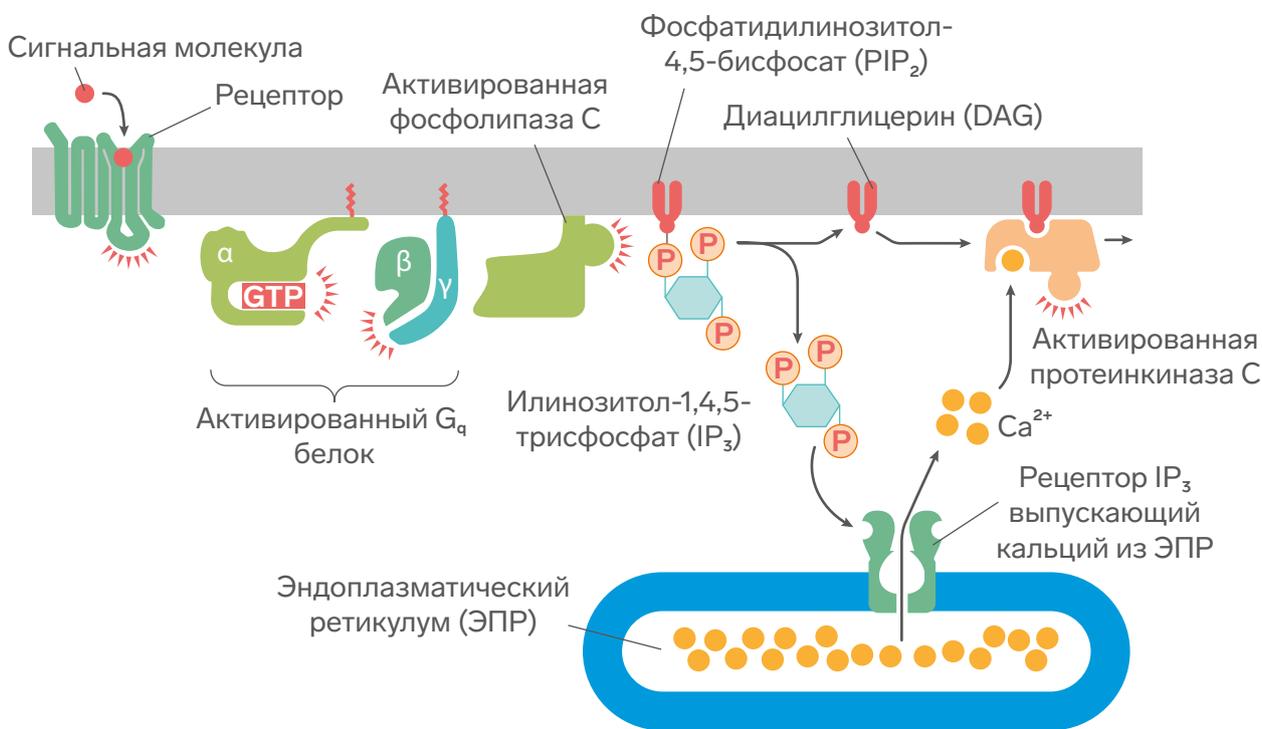


Далее диацилглицерин сочетается с инозитолом для формирования различных фосфатидинозитидов –

в основном PIP2 и PIP3, причем PIP3 сам по себе является вторичным мессенджером, в то время как PIP2 только прекурсором. Схема их синтеза представляет собой самые стандартные реакции фосфорилирования (реакции образования сложноэфирных связей с остатками фосфорной кислоты) гидроксильных групп инозитола или их расщепления.

Намного интереснее происходит синтез самого инозитола. Инозитол - является важной регуляторной молекулой и ошибочно называется витамином B8, потому что он может синтезироваться в организме человека из глюкозы и не является незаменимым нутриентом. Его синтез состоит из двух стадий. Первая - стандартная реакция катаболизма глюкозы – ее фосфорилирование глюкокиназой/гексокиназой в ходе известного метаболического пути гликолиза. Далее глюкоза-6-фосфат претерпевает сложные преобразования в инозитол-синтазе с проведением внутримолекулярных ОВР и замыканием циклогексанового кольца.



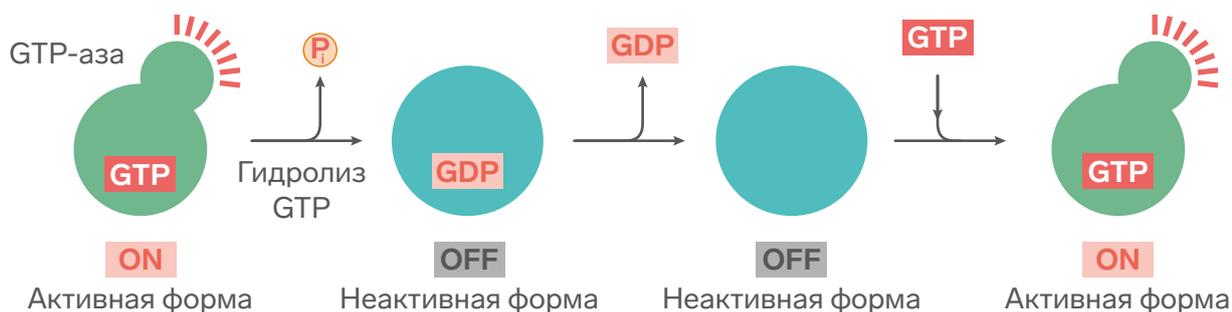


Задание: расшифруйте схему фосфоинозитидного обмена, учитывая, что F – ациклическая форма E, H – производное 5,6-ендиола, в молекуле L3 инозитол связан с остатками фосфорной кислоты через 1,3,4,5 гидроксильные группы (отсчет атомов начинается от углерода с наибольшим заместителем), а в молекуле L2 фосфаты присоединены несимметрично.

Остается логичный вопрос, как же эта система функционирует?

Рассмотрим на примере действия молекулы адреналина на α1-адренорецептор.

Внеклеточный адреналин, подходя к клетке-мишени связывается с α1-адренорецептором на поверхности мембраны. Этот рецептор представляет собой комплекс из 7 α-спиралей, пронизывающих мембрану, и относится к классу GPCR (G-protein coupled receptors), поскольку своей внутренней частью связан с G-белками (α, β, γ субъединицы). Эти белки по своей природе являются



малыми GTP-азами, то есть производят гидролиз молекул GTP. При связывании с GTP белок проявляет свойства сигнального трансдуктора и передает гормональный сигнал далее по цепочке, при связывании GDP белок не активен. Получается, что сигнал передается только до тех пор, пока гидролиз GTP не произойдет (то есть несколько секунд). После гидролиза белок сам себя инактивирует.

Связывание адреналина приводит к конформационным перестройкам, приводящим к замене GDP на GTP в составе G α субъединицы, то есть к ее активации. В случае α 1-адренорецептора это приводит к активации, находящейся у внутренней поверхности мембраны, фосфолипазы C, которая расщепляет один из липидов мембраны – PIP₂. При этом образуется два вторичных мессенджера – IP₃ свободно диффундирующий в цитоплазме в сторону эндоплазматического ретикулума (ЭПР), и DAG, остающегося в мембране. IP₃ перетекая в цитоплазме к ЭПР, активирует на его поверхности свой рецептор – IP₃R, сочетающий функцию кальциевого канала. Присоединение IP₃ приводит к открытию этого канала и кальций свободно начинает выходить из внутреннего просвета ЭПР, при этом кальций также является вторичным мессенджером. С другой стороны, DAG распознается протеинкиназой C, которая, связав кальций, активируется и начинает запускать каскад реакций фосфорилирования, который усиливает выход кальция

и дополнительно оказывает более сложные биологические эффекты на витальный статус клетки. Оба мессенджера увеличили уровень кальция.

Если рассматривать этот каскад в гладкомышечной клетке сосуда, то увеличивающийся кальций приводит к активации актомиозиновых комплексов и сокращению этой клетки, а соответственно и сжатию сосуда.

Так мы разобрались, почему адреналин способен сокращать сосуды.

Полный список всех вторичных мессенджеров: cAMP, cGMP, IP₃, DAG, Ca, NO, H₂O₂, PIP₃.

Рекомендуемая литература для изучения биохимии:

1. Кольман Я., К.-Г. Рем. Наглядная биохимия/ М: Мир, 2000.
2. Нельсон, Д. Кокс, М. Основы биохимии Ленинджера в 3 т. Издательство "Лаборатория знаний", 2015.
3. Биохимия: Учебник для вузов / Под ред. Е.С. Северина. М.:ГЭОТАР-Медиа, 2006.
4. Lieberman, Michael, 1950-. Marks' Basic Medical Biochemistry : a Clinical Approach. Philadelphia :Wolters Kluwer Health/Lippincott Williams & Wilkins, 2013.

**Понимаю, что химия гораздо сложнее
и больше, чем кажется с первого взгляда.**

Данил Тимохин, Москва

**Интереснее химии может быть только
физическая химия.**

Лия Габдулхакова, Казань

01

Практический тур ВсОШ

Фурлетов Алексей Алексеевич

Член ЦПМК и жюри финального этапа ВсОШ-2023

*Химик требуется не такой, который из одного чтения книг понял всю науку,
но который собственным искусством в ней прилежно упражнялся*
М.В. Ломоносов

Совсем недавно, с 16 по 23 марта 2023 года, прошел заключительный этап Всероссийской олимпиады школьников по химии 2022/2023 учебного года. 298 учащихся из 69 регионов нашей страны посетили федеральную территорию «Сириус», чтобы попробовать свои силы в решении олимпиадных заданий

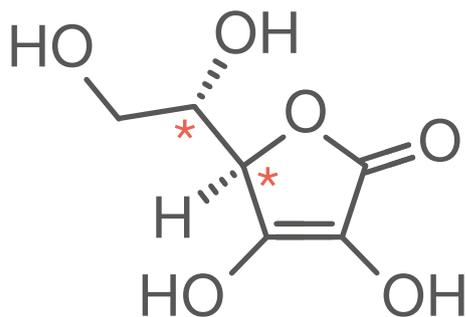
по химии и побороться за право стать лучшими из лучших. Экспериментальные туры для учащихся 9 – 11 классов проходили в Парке науки и искусства «Сириус» (рис. 1), который выступил одной из главных точек проведения Олимпиады.



Рис. 1. Парк науки и искусства «Сириус» — место проведения экспериментальных туров Олимпиады

На экспериментальном туре Олимпиады десятиклассникам было предложено выполнить количественное определение аскорбиновой кислоты (витамина С) в модельном растворе методом обратного иодометрического титрования, а также описать некоторые физические и химические свойства этого важного биологически активного соединения. Широко известно, что аскорбиновая кислота является одним из основных веществ в человеческом рационе, которое необходимо для нормального функционирования соединительной и костной ткани. Она является маркером антиоксидантной активности, кофактором многих ферментов и веществом-предшественником биосинтеза некоторых важных метаболитов. Организм человека полностью зависит от аскорбиновой кислоты, поступающей вместе с пищей, так как не может синтезировать ее самостоятельно. Поиск недорогих, экспрессных и чувствительных способов определения аскорбиновой кислоты в фармацевтических препаратах и продуктах питания, а также оценка их общей антиоксидантной активности, являются актуальными задачами аналитической химии.

Одно из теоретических заданий было посвящено описанию оптических свойств молекулы аскорбиновой кислоты. Молекула аскорбиновой кислоты содержит в своем составе два хиральных центра (они отмечены знаком * на структурной формуле):

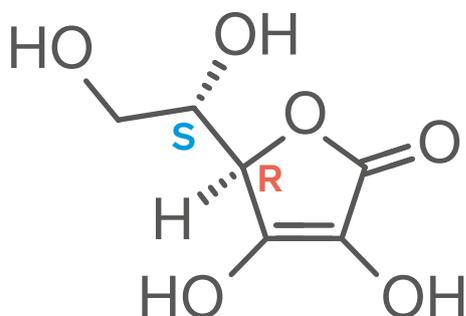


Поскольку для каждого хирального центра существует две возможных конфигурации, то всего существует четыре оптических изомера аскорбиновой кислоты. Присвоение хиральному центру молекулы той или иной конфигурации проводится на основании взаимного расположения заместителей вокруг этого центра. При этом в начале определяют их старшинство по правилам Кана–Ингольда–Прелога:

- Атом с **большим** атомным номером старше атома с **меньшим** атомным номером. Сравнение заместителей проводят по атому, который непосредственно связан с хиральным центром или двойной связью. Чем выше атомный номер этого атома, тем заместитель старше. Если первый атом у заместителей одинаков, сравнение проводят по атомам, удаленным от хирального центра (двойной связи) на расстояние двух связей (т.н. атомам второго слоя). Для этого эти атомы для каждого заместителя выписывают в виде списка в порядке уменьшения атомного номера и сравнивают эти списки построчно. Старшим считается тот заместитель, в пользу которого будет первое различие. Если старшинство заместителей не удастся определить по атомам второго слоя, сравнение проводят по атомам третьего слоя и так далее до первого различия.
- Атом с **большой** атомной массой старше атома с **меньшей** атомной массой. Данное правило обычно применяется к изотопам, так как их невозможно различить по атомному номеру.
- **Секцис-**заместители старше сектранс-заместителей. Данное правило применяется к заместителям, содержащим двойные связи либо плоские четырехкоординированные фрагменты.

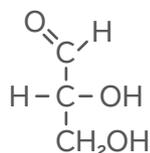
Затем трехмерное изображение молекулы располагают так, чтобы младший заместитель

располагался за плоскостью изображения, после чего определяют направление уменьшения старшинства оставшихся заместителей. Если старшинство уменьшается по часовой стрелке, то конфигурацию хирального центра обозначают **R** (от лат. *rectus* — правый). В противоположном случае конфигурацию обозначают **S** (от лат. *sinister* — левый). Конфигурации хиральных центров аскорбиновой кислоты по **R,S**-номенклатуре представлены на рисунке ниже.

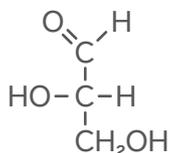


Несколько иной подход к описанию конфигурации хиральных центров основан на сравнении строения молекулы аскорбиновой кислоты со строением молекулы глицеринового альдегида. Поскольку глицериновый альдегид имеет в своем составе один хиральный центр, то, следовательно, он существует в виде двух изомеров с противоположным оптическим вращением, а также рацемата (эквимольной смеси оптических изомеров):

D-глицериновый альдегид
(R)-глицериновый альдегид
(+)-глицериновый альдегид

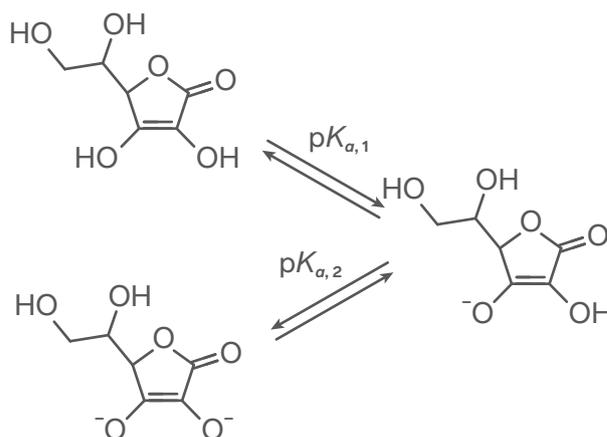


L-глицериновый альдегид
(S)-глицериновый альдегид
(-)-глицериновый альдегид



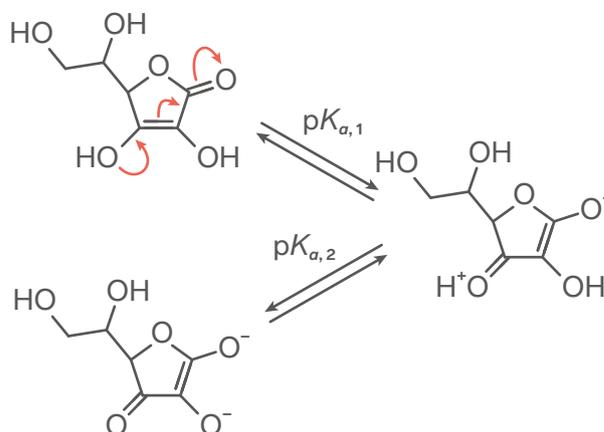
Так как оптическая конфигурация атома углерода, ближайшего к концевой $-CH_2OH$ группе, **S**, то аскорбиновая кислота относится к L-стереохимическому ряду (по сравнению с глицериновым альдегидом).

С химической точки зрения аскорбиновая кислота является слабой органической кислотой и способна диссоциировать по двум ступеням в соответствии со схемой:



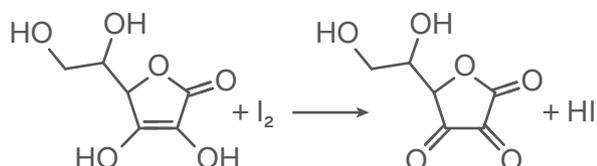
Относительно высокое значение $K_{a,1}$ определяется диссоциацией 3-OH, поскольку в образующемся анионе заряд делокализован по 1,3-дикарбонильной системе:

Кроме того, аскорбиновая кислота является сильным восстановителем (антиоксидантом) и легко вступает в реакции с различными



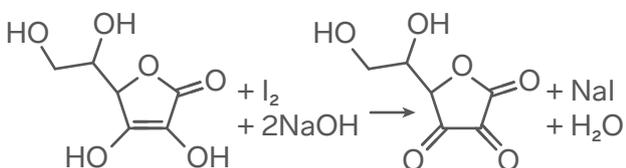
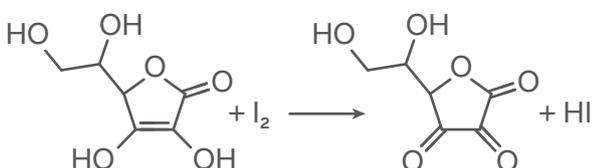
окислителями, в том числе с молекулярным иодом I_2 . В кислой среде протекает реакция окисления аскорбиновой кислоты до дегидроаскорбиновой кислоты:

В щелочной среде протекает окисление аскорбиновой кислоты с последующим



раскрытием лактонового цикла и образованием натриевой соли L-дикетогулоновой кислоты:

Обе химические реакции, приведенные



выше, могут быть положены в основу способов количественного определения аскорбиновой кислоты в различных объектах. Для решения этой важной практической задачи десятиклассникам было предложено использовать метод окислительно-восстановительного титрования (рис. 2а и 2б). Один из вариантов этого метода, называемый иодометрией или иодометрическим титрованием, состоит в следующем. К избытку раствора иодида калия KI , подкисленного серной кислотой,

добавляют раствор дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ с точно известной концентрацией. Затем в реакционную смесь вносят фиксированный объем анализируемого раствора, содержащего аскорбиновую кислоту. Избыток непрореагировавшего иода устраняют, по каплям прибавляя в реакционную смесь раствор тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ с точно известной концентрацией. Момент окончания реакции фиксируют по изменению окраски раствора крахмала, который образует с иодом адсорбционный комплекс синего цвета.

Рабочее место каждого участника Олимпиады было укомплектовано набором оборудования и химической посуды для проведения титриметрического анализа: мерными колбами объемом 100.0 мл и 250.0 мл с пробками, пипеткой Мора объемом 10.00 мл, резиновой грушей или пипетатором, капельницами с дистиллированной водой и разбавленным раствором крахмала, коническими колбами для титрования объемом 250 мл, часовыми стеклами, мерными цилиндрами, прямой бюреткой с краном, стеклянной воронкой для бюретки и штативом с двумя «лапками» для крепления бюретки и пипетки Мора (рис. 3).



Рис. 2. Иодометрическое определение аскорбиновой кислоты



Рис. 3. Иодометрическое определение аскорбиновой кислоты

Практическая часть задания состояла из четырех последовательных частей. Сначала участникам Олимпиады было необходимо растворить выданную в мерной колбе навеску дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ и рассчитать молярную концентрацию полученного раствора по формуле

$$c(K_2Cr_2O_7) = \frac{m(K_2Cr_2O_7)}{M(K_2Cr_2O_7) \cdot V_k}, \text{ где}$$

$c(K_2Cr_2O_7)$ — молярная концентрация приготовленного раствора $K_2Cr_2O_7$, моль/л,
 $m(K_2Cr_2O_7)$ — масса навески $K_2Cr_2O_7$, выданная участнику Олимпиады, г,
 $M(K_2Cr_2O_7)$ — молярная масса $K_2Cr_2O_7$, г/моль,
 V_k — объем мерной колбы, л.

Вторая часть задания была посвящена стандартизации выданного раствора $Na_2S_2O_3$, то есть установлению его точной концентрации (рис. 4, рис. 5). Согласно методике эксперимента, в коническую колбу для титрования объемом 250 мл вносят мерным цилиндром 10 мл 1 М раствора серной кислоты, 10 мл 5%-ного раствора иодида калия и добавляют пипеткой Мора 10.00 мл приготовленного ранее раствора $K_2Cr_2O_7$. Оставляют колбу на 5 – 10 мин в темном месте, прикрыв ее часовым стеклом. Затем

в колбу добавляют мерным цилиндром 100 мл дистиллированной воды и быстро титруют раствором $Na_2S_2O_3$ до появления бледно-желтой окраски раствора. Добавляют 1 – 2 мл 1%-ного раствора крахмала и продолжают титрование при энергичном перемешивании до исчезновения синей окраски раствора. По бюретке измеряют объем раствора $Na_2S_2O_3$, пошедший на титрование, и записывают его с точностью до 0.10 мл. Заполняют бюретку до нулевой отметки и повторяют титрование до получения трех результатов, попарно отличающихся друг от друга не более чем на 0.10 мл. Эти результаты усредняют и используют для расчета точной концентрации раствора $Na_2S_2O_3$:

$$c(Na_2S_2O_3) = \frac{6 \cdot c(K_2Cr_2O_7) \cdot V(K_2Cr_2O_7)}{V(Na_2S_2O_3)}, \text{ где}$$

$c(Na_2S_2O_3)$ — молярная концентрация раствора $Na_2S_2O_3$, моль/л,
 $c(K_2Cr_2O_7)$ — молярная концентрация раствора $K_2Cr_2O_7$, моль/л,
 $V(Na_2S_2O_3)$ — средний объем раствора $Na_2S_2O_3$, затраченный на титрование, мл,
 $V(K_2Cr_2O_7)$ — объем раствора $K_2Cr_2O_7$, отобранный для титрования, мл.



Рис. 4. Участники Олимпиады за выполнением эксперимента



Рис. 5. Участники Олимпиады за выполнением эксперимента

На следующем этапе работы участникам предлагалось самостоятельно приготовить анализируемый раствор аскорбиновой кислоты. Для этого было необходимо разбавить до метки дистиллированной водой

раствор аскорбиновой кислоты, выданный десятиклассникам в мерной колбе объемом 100.0 мл, закрыть его пробкой и тщательно перемешивать, многократно переворачивая мерную колбу (не менее 25 – 30 раз).

Последняя и самая ответственная часть работы заключалась в определении содержания аскорбиновой кислоты в анализируемом растворе. Для этого, согласно методике эксперимента, в коническую колбу для титрования объемом 250 мл вносят мерным цилиндром 10 мл серной кислоты, 10 мл раствора иодида калия и добавляют пипеткой Мора 10.00 мл приготовленного раствора $K_2Cr_2O_7$. Оставляют колбу на 5 – 10 мин в темном месте, прикрыв часовым стеклом. Затем в колбу вносят пипеткой Мора 10.00 мл раствора аскорбиновой кислоты и снова оставляют ее на 5 – 10 мин в темном месте, прикрыв часовым стеклом. Далее добавляют мерным цилиндром 100 мл дистиллированной воды и быстро титруют стандартным раствором $Na_2S_2O_3$ до появления бледно-желтой окраски раствора. Добавляют 1 – 2 мл раствора крахмала и продолжают титрование при энергичном перемешивании до исчезновения синей окраски раствора. Поскольку в присутствии избытка иода крахмал образует с ним прочный адсорбционный комплекс, медленно разрушающийся в процессе титрования, индикатор следует добавлять ближе к концу титрования. По бюретке измеряют объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование, и записывают его с точностью до 0.10 мл. Заполняют бюретку до нулевой отметки и повторяют титрование до получения трех результатов, попарно отличающихся друг от друга не более чем на 0.10 мл. Эти результаты усредняют и используют для расчета массы аскорбиновой кислоты:

$$m(C_6H_8O_6) = \left(6 \cdot c(K_2Cr_2O_7) - \frac{c(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3)}{V_{ал.}} \right) \cdot \frac{M(Na_2S_2O_3) \cdot V_{к.}}{2}$$

$m(C_6H_8O_6)$ — масса аскорбиновой кислоты в выданном растворе, г,
 $c(K_2Cr_2O_7)$ — точная концентрация раствора

$K_2Cr_2O_7$, установленная ранее, моль/л,
 $c(Na_2S_2O_3)$ — точная концентрация раствора $Na_2S_2O_3$, установленная ранее, моль/л,
 $V(Na_2S_2O_3)$ — средний объем раствора $Na_2S_2O_3$, затраченный на титрование, мл,
 $V_{ал.}$ — объем аликвоты раствора аскорбиновой кислоты, взятой для титрования, мл,
 $V_{к.}$ — объем мерной колбы, л,
 $M(C_6H_8O_6)$ — молярная масса аскорбиновой кислоты, г/моль.

Оценивание результатов эксперимента проводилось членами жюри по двум параметрам: точности титрования и правильности определения массы аскорбиновой кислоты в выданном растворе. Точность титрования оценивалась, исходя из разницы (ΔV , мл) между величиной среднего объема $Na_2S_2O_3$, который участник затратил на титрование, и ожидаемым значением. Правильность расчета массы аскорбиновой кислоты в мерной колбе оценивалась, исходя из среднего объема титранта, полученного участником, безотносительно точности титрования. Таким образом, у каждого участника Олимпиады был шанс заработать рейтинговые баллы, даже если в промежуточных вычислениях были допущены какие-то ошибки.

Победителями Олимпиады стали ребята из 9 регионов: город Москва, город Санкт-Петербург, Алтайский край, Самарская область, Московская область, Краснодарский край, Республика Башкортостан, Республика Татарстан, Республика Мордовия. Школьников торжественно наградили на церемонии закрытия: победители и призеры получили медали и дипломы, а также особые подарки от партнеров Олимпиады. Члены жюри отметили общий высокий уровень подготовки школьников, особенно опытность многих юных химиков при выполнении заданий экспериментальных туров Олимпиады.

**Во время занятий я осознала,
как много в химии математики, с которой
не справляется даже белый касио.**

Елизавета Вервайн, Волжский

**Я всё больше окунаюсь в океан химии
и, кажется, трудно будет из него
выбраться.**

Григорий Семакин, Глазов

E1

Научные олимпиады на марках

Ерёмин Вадим Владимирович

руководитель XII химической образовательной программы,
 профессор МГУ им. М.В. Ломоносова,
 доктор физико-математических наук

Научные олимпиады часто сравнивают со спортивными. Действительно, у них есть общие черты: и то, и другое – крупнейшие, очень престижные соревнования, в которых участвует почти весь мир. Однако, количественные параметры сильно разнятся. Спортом в мире занимаются в сотни раз больше людей, чем наукой, к тому же спортивные баталии более зрелищны и наглядны, чем научные, поэтому популярность первых намного выше. Олимпийские чемпионы становятся в своих странах национальными героями (хотя и на короткое время), тогда как победителей химических олимпиад чествуют только образовательное сообщество, местные власти, друзья и родственники.

Это проявляется и в филателии. Марок, посвященных Олимпийским играм, начиная с самых древних, десятки тысяч. А число марок, связанных с научными олимпиадами, измеряется единицами. Но чем меньше, тем интереснее. Давайте посмотрим, какой след оставили научные олимпиады в филателии.

Насколько мне известно, еще ни в одной стране не было марок, посвященных национальным олимпиадам, ни по одному предмету. А вот международные олимпиады по естественнонаучным предметам такой чести удостоились, впервые это произошло в 2002 году в Индонезии, где проходила 33-я Международная физическая олимпиада (1). Эстафету подхватил Иран в 2007 году (2), и снова это была физическая олимпиада.



Рис. 1. Индонезия, 2002. 33-я МФО

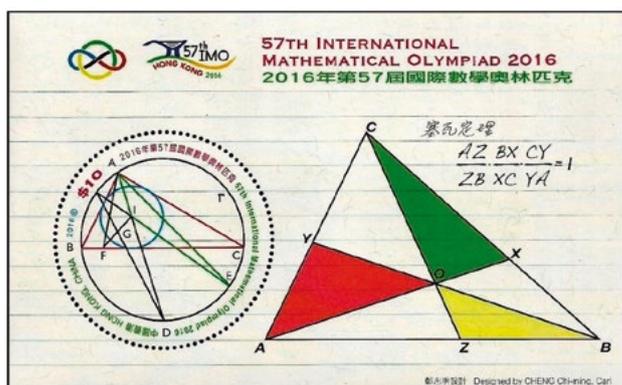


Рис. 3. Гонконг, 2016. 57-я ММО

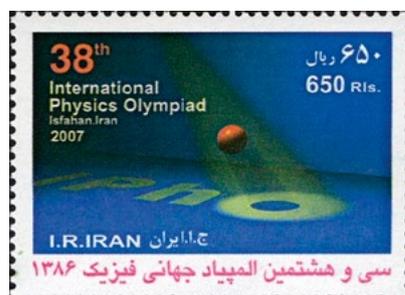


Рис. 2. Иран, 2007. Международная физическая олимпиада



Рис. 4. Словакия, 2017. Международная физическая олимпиада



Рис. 5. Словакия, 2018. Международная химическая олимпиада



Рис. 6. Словакия, 2019. Международная математическая олимпиада

Затем последовала Международная математическая олимпиада (3), которой был посвящен почтовый блок. А дальше отличилась Словакия – эта маленькая страна три года подряд, с 2017 по 2019 год принимала международные олимпиады по разным предметам (последовательно – физика, химия и математика), и каждое событие было отмечено почтовой маркой, (4) – (6). Именно в Словакии, совместно с Чехией прошла юбилейная, 50-я Международная химическая олимпиада. Марка (5) до сих пор остается единственной в истории, посвященной химической олимпиаде. Что хотел сказать художник изображением на этой марке, неизвестно. Человек внутри шестичленного цикла должен напоминать витрувианского человека Леонардо да Винчи, но там он был вписан в квадрат, а здесь – в шестиугольник, и пропорции его далеки от идеальных. Вместе с маркой был выпущен и картмаксимум (9) – так называют художественную открытку с наклеенной на нее маркой. На нем изображено много всего, в том числе несколько молекулярных и структурных формул, причем явных химических ошибок нет.

А вот на одной из двух португальских марок ((7) и (8)), посвященных 49-й Международной физической олимпиаде (2018), одна из самых знаменитых физических формул записана неточно. Какая?

Одна из самых молодых научных дисциплин – информатика. Первая международная олимпиада по этому предмету состоялась в 1989 году (для сравнения – физики, математики и химии соревнуются с 1960-х годов), а в 2019 году программистов принимал Баку. Азербайджан отметил международную олимпиаду почтовым блоком (10), на котором помимо традиционных символов Азербайджана – старых башен, моря и факела – изображены эмблемы всех предшествующих олимпиад по информатике, в том числе и олимпиады 2016 года в Казани.

В нашей стране за последние 60 лет проходило 5 международных олимпиад по химии, 6 по математике, три по физике и две по информатике. Но ни одной марки химическим или другим научным олимпиадам Россия не посвятила. Остается лишь ждать и надеяться!



Рис. 7. Португалия, 2018. 49-я МФО



Рис. 8. Португалия, 2018. 49-я МФО

Вопросы.

1. Какая теорема изображена на блоке (3)? Как ее доказать?
2. Формулы каких веществ изображены на картмаксимуме (9)?
3. Какая формула на одной из марок, (7) или (8), записана неверно? Что там пропущено?

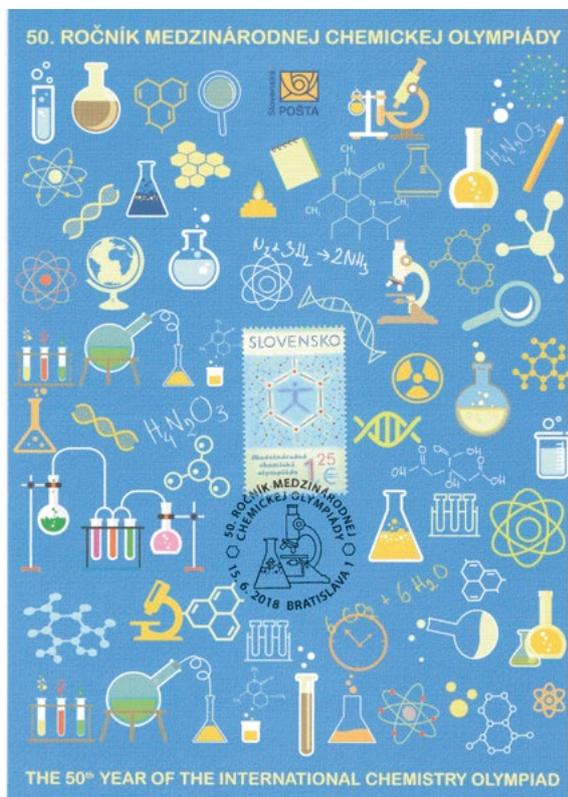


Рис. 9. Словакия, 2018. Картмаксимум «50-я МХО»



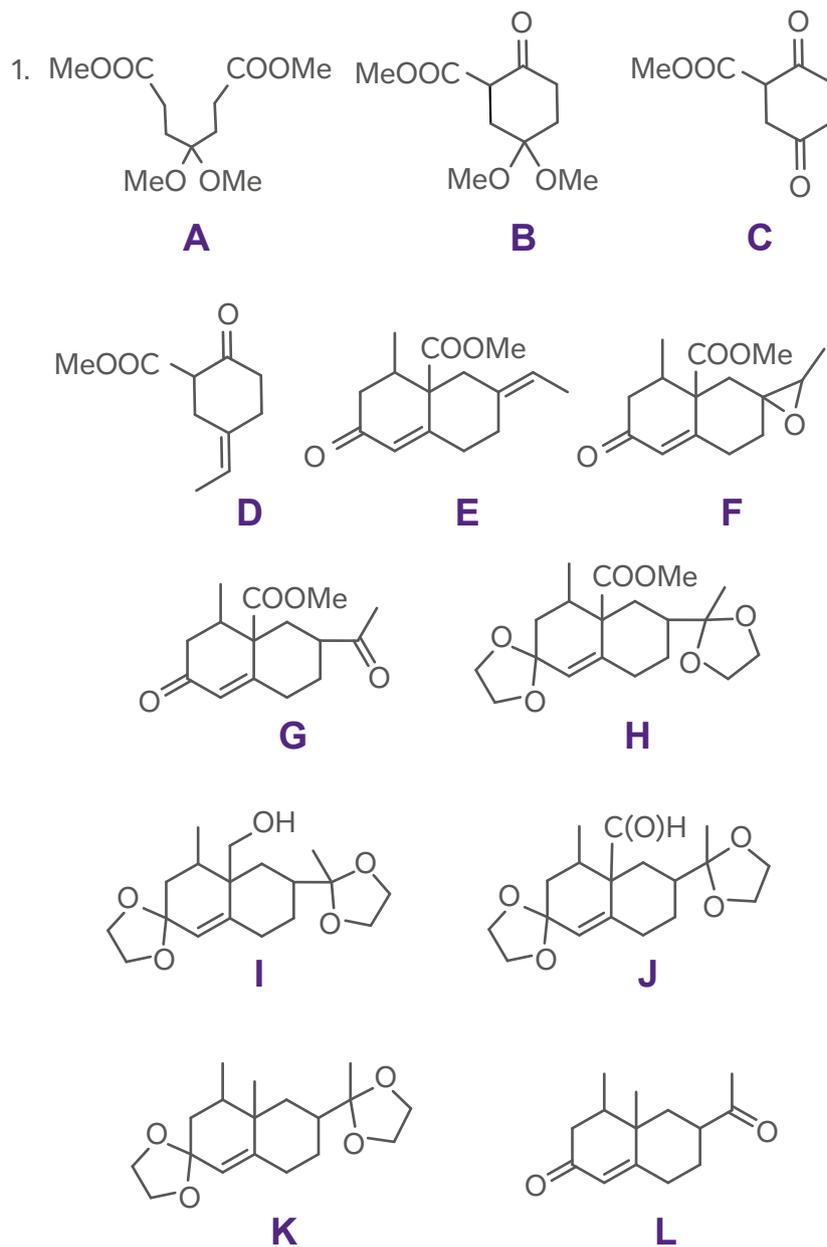
Рис. 10. Азербайджан, 2019. 31-я Международная олимпиада по информатике

Ответы и решения

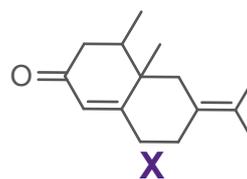
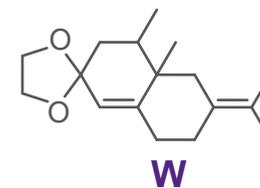
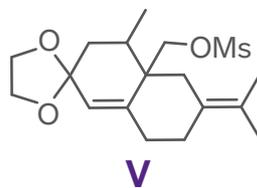
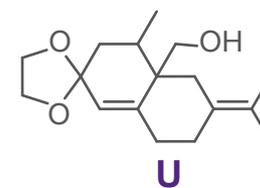
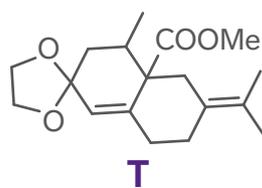
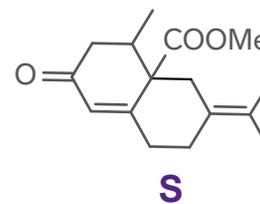
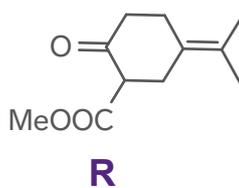
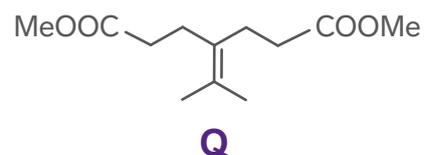
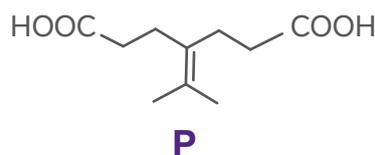
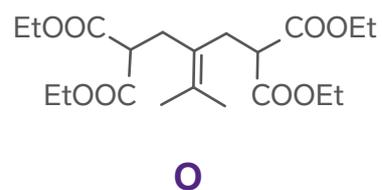
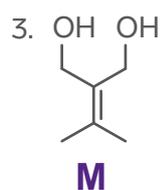
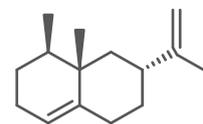
Задачи преподавателей

Задача 1: Задача с запахом грейпфрута

Жигилева Екатерина
Андреевна



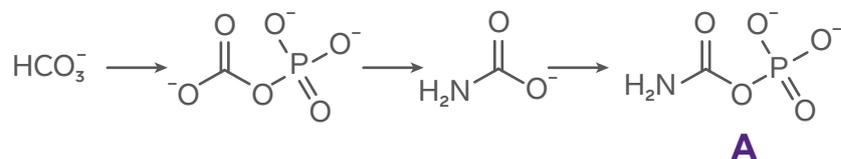
2. Поскольку в задаче сказано, что валенсен – углеводород, а ди(трет-бутил)хромат является окислителем, то структурная формула валенсена будет отличаться от нооткатона отсутствием карбонильной группы:



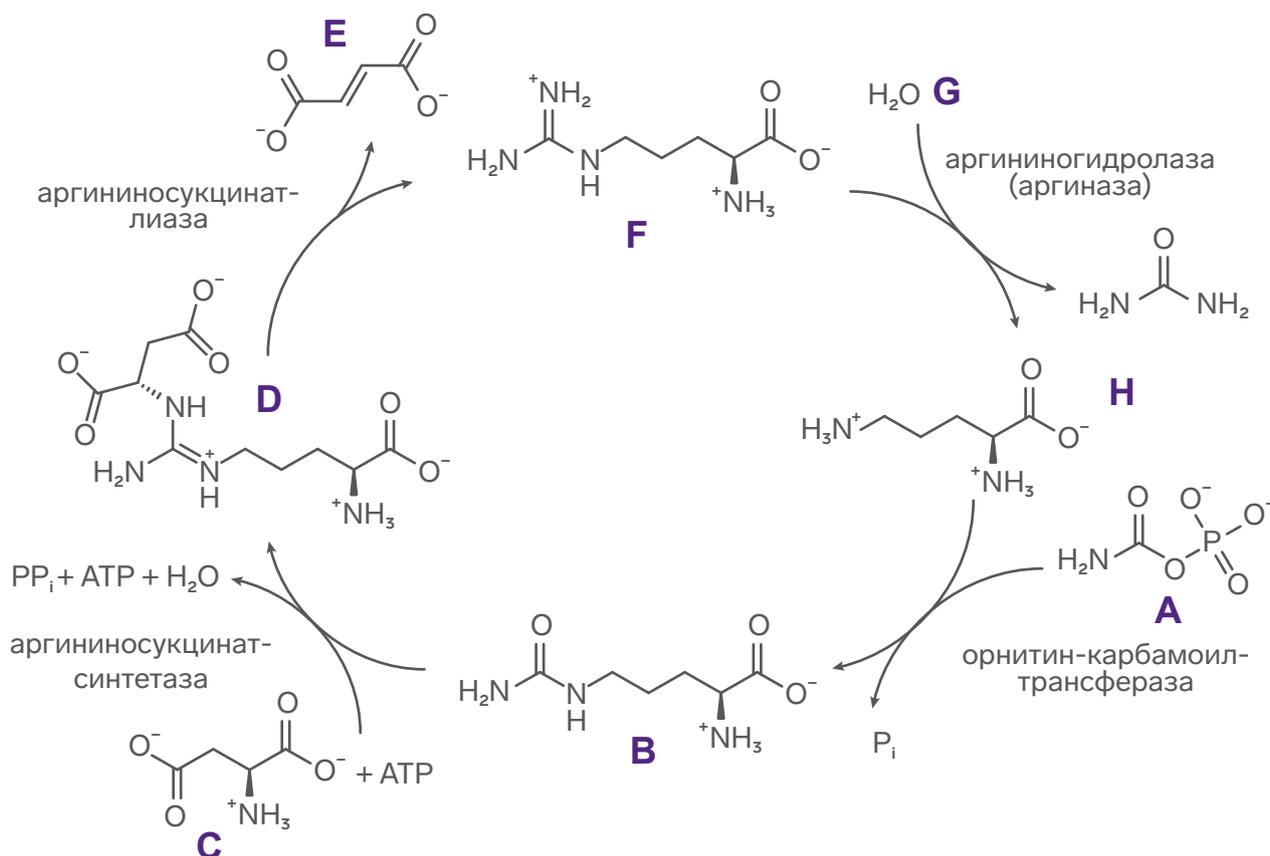
Задача 2: Старший брат Кребса

Орешков Сергей Денисович

1. Перебором устанавливаем брутто-формулу соединения **A** – $\text{CH}_4\text{NO}_5\text{P}$. Учитывая исходные реагенты, видим что молекула состоит из амино-, карбоксильной и фосфатной групп.



2,3,4. Из вопроса 2 мгновенно узнаем, что **H** – орнитин, тогда **B** отличается от него на карбамоильную группу. Присоединение этой группы к альфа-аминогруппе не даст цвиттер-ион, поэтому **B** – цитруллин. В цикле Кребса есть всего две непредельных кислоты – фумаровая и цис-аконитовая. Масса молекулярного иона представляет собой отношение моноизотопной массы иона к его заряду. Из молярной массы соединений пункта 2 можем предположить искомую массу **D** в 292 Да. Аккуратное обращение с протонами (и выделяющейся молекулой воды!) позволяет вычислить массу **C** – $292 - 2 \cdot 175 + 18 = 133$ Да. Это



масса аспарагиновой кислоты. Возможное отщепление фумаровой кислоты наводит на мысль, что **B** и **F** отличаются только заменой атома **O** на **NH**. Из двух возможных вариантов замены лишь один приводит к замыканию цикла. Таким образом, **E** – фумарат, **F** – аргинат, а **G** оказывается всего лишь молекулой воды. Названия ферментов легко подбираются при знании классов ферментов и тривиальных названий указанных соединений – трансфераза переносит крупные группы, синтетаза тратит АТФ для образования связей, лиаза рвет связи негидролитически, а гидролаза при помощи воды.

5. Аминокислотами являются соединения **B**, **C**, **D**, **F** и **H**, каноническими – **C** и **F**. Эти аминокислоты имеют свои трехбуквенные кодоны и могут быть встроены в белок рибосомой. Остальные в белках не встречаются, а если и найдутся, то не являются продуктом посттрансляционной модификации белка.

6. На самом простом уровне можно предложить три типа транспорта: диффузия, активный и пассивный направленный транспорт. Диффузия позволяет пересечь мембрану только малым неполярным молекулам, например, этанолу, CO_2 и стероидам. Пассивный транспорт протекает через специальные белки, например, поровые белки для молекул воды или Na^+ /глюкозный симпортер. Активный транспорт требует затрат энергии для осуществления, поскольку сопряжен с движением против градиента концентрации. Он просто необходим для поддержания активности нейронов, что достигается активностью Na^+ / K^+ -АТФазы.

Задача 3: Загадка X

Андреев Максим
Николаевич



Задачи учителей

Задача 1: Жидкость с «неровным» составом

Голубничная Мария
Сергеевна

Ответ: неизвестная жидкость – раствор азотной кислоты.

Задача 2: Элемент-«зарник»

Искакова Альфия
Ахмедзановна

A	B	C	D	E
As ₂ O ₃	AsH ₃	Na ₃ AsO ₄	Na ₃ AsO ₃	H ₃ AsO ₄
F	G	H	I	
AsCl ₃	As ₂ S ₅	AsOCl	As ₂ S ₃	

Задачи победителей конкурса

Задача 1. Несложное вещество X

Лазутин Даниил

X	C	A	B
Na ₂ SO ₃	H ₂ SO ₄	SO ₂	H ₂ S
Y	Z	G	
Cu	CuCl ₂	HCuCl ₂	

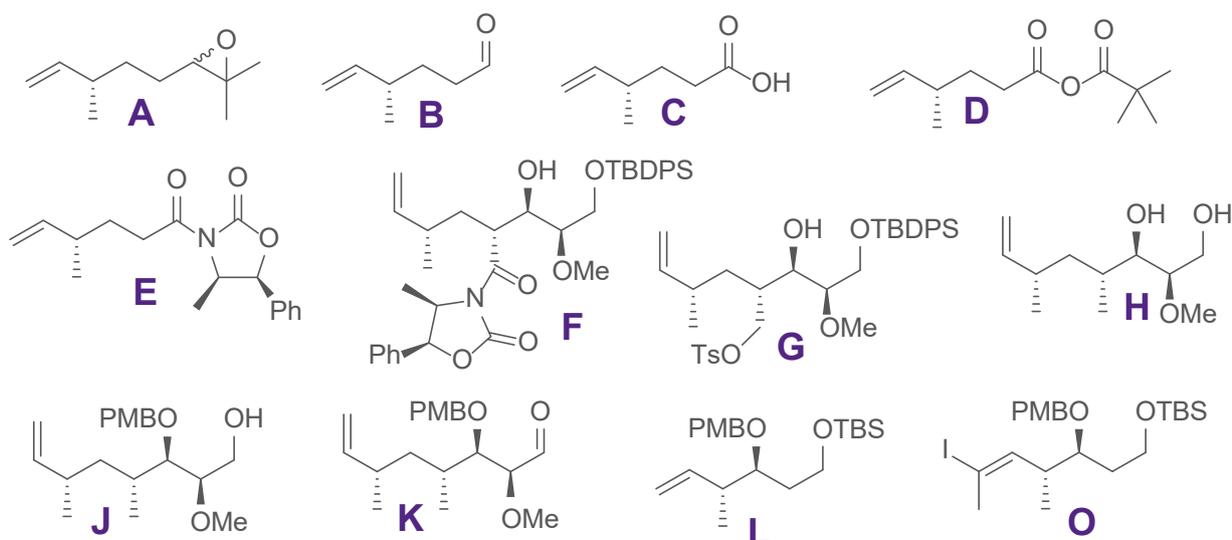
Задача 2. Про уникальный металл X

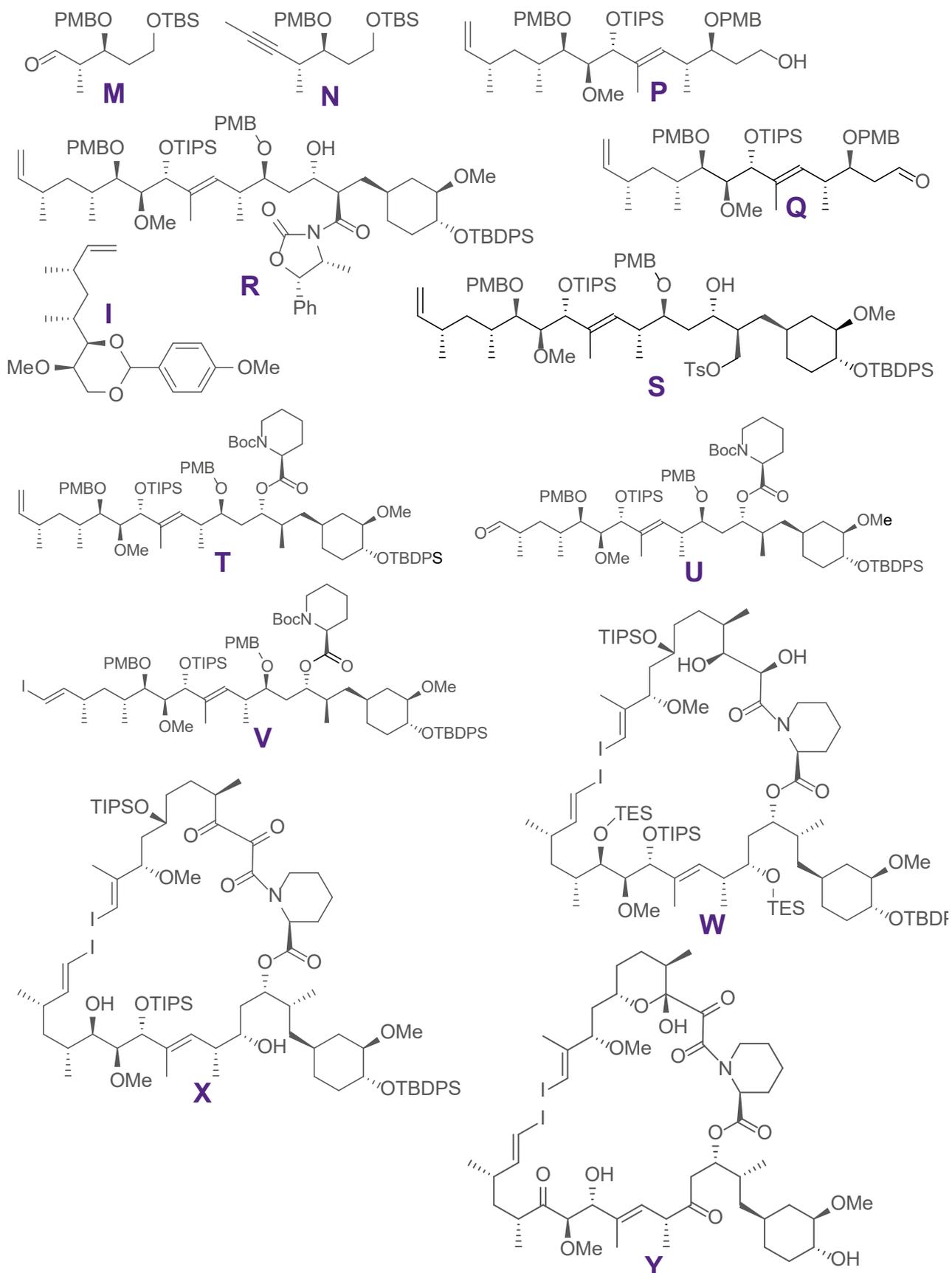
Семакин Гриша

X	X₁	X₂	X₃	X₄	X₅
W	H ₂ [WF ₈]	WF ₆	K[WF ₆]	K ₃ [WF ₈]	K ₃ [WF ₆]

Качмаржик Александр
Денисович

Статья. Альдольная конденсация





Sodium Thiosulphate solution preparation

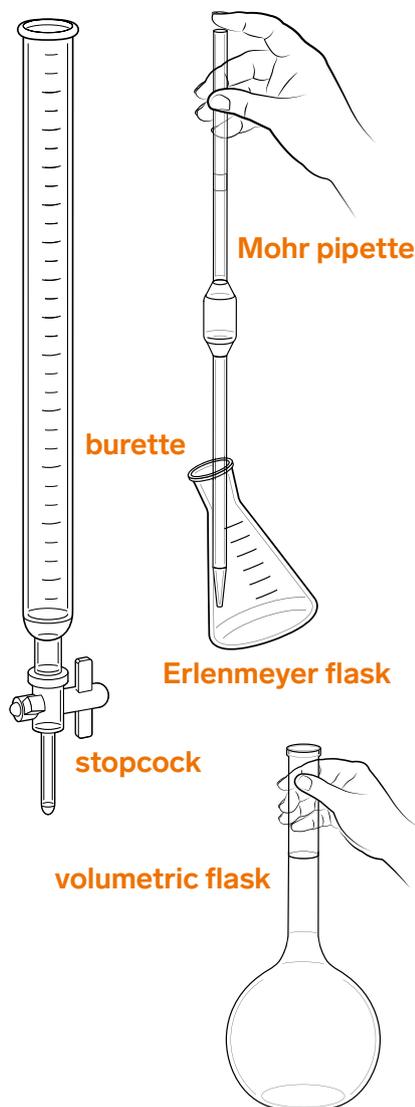
- Take about 100 ml of water in a cleaned and dried 1000 ml volumetric flask.
- Add about 25 mg of Sodium Thiosulphate with continues stirring.
- Add about 0.2 mg of Sodium Carbonate with continues stirring.
- Add more about 700 ml of water, mix.
- Make up the volume 1000 ml with water. Mix solution thoroughly.
- Keep the solution for at least one hour and then carry out the standardization.

Sodium Thiosulphate solution standardization

- Accurately weigh about 210 mg of primary standard Potassium Dichromate, previously pulverized and dried at 120°C for 4 hours.
- Dissolve in 100 ml of distilled water in a glass-stoppered, 500 ml conical flask.
- Swirl to dissolve the solid, remove the stopper, and quickly add 3 g of Potassium Iodide, 2 g of Sodium Bicarbonate, and 5 ml of hydrochloric acid.
- Insert the stopper gently in the flask, swirl to mix, and allow to stand in the dark for exactly 10 minutes.
- Rinse the stopper and the inner walls of the flask with distilled water, and titrate the liberated iodine with the Sodium Thiosulfate solution until the solution is yellowish green in color.
- Add 3 ml of starch indicator solution, and continue the titration until the blue color is discharged.
- Perform a blank determination.
- Calculate the molarity by the following formula:

$$M = \frac{K_2Cr_2O_7 \text{ in mg}}{49.04 \cdot Na_2S_2O_3 \text{ in ml}}$$

Titration also known as titrimetry is a common method used to determine the unknown concentration of an Analyte (substance chemical component trying to be measured)



Nerds' jokes

What is wrong in this experimental sheet?

requirement
 Apparatus :- Burette, 20ml pipette
 burette stand, watch glass, weigh box,
 20ml measuring glass

В шутку и всерьез

Здесь мы собрали известные нам на сегодняшний день сведения о сириусоне, полученные от участников нашей образовательной программы, ее педагогов, а также призеров и победителей ВсОШ по химии.

Судя по названию и большому порядковому номеру, сириусон – это радиоактивный благородный газ, аналог оганесона. Период полураспада сириусона – 24 дня. После окончания смены количество сириусона в организме начинает уменьшаться. Другой эксперт предполагает, что сириусон стабильный, потому что Сириус никогда не закончится.

Свойства сириусона

- Сириусон образует кислотные оксиды и соответствующие им соли – сириусяты. С любым человеком, переступившим порог Образовательного центра, этот газ начинает образовывать невероятно прочные соединения - сириусиды.
- Сириусон выступает в качестве фермента, катализирующего образование прочной ковалентной связи между участниками программ Образовательного центра.
- Сириусон может выступать в качестве комплексообразователя, так как после слива Всероса все сильно комплексуют...
- С сириусоном нужно обращаться крайне осторожно. Его соединения имеют биологически активное действие, проявляющееся в стремлении учить химию постоянно.

Кто открыл сириусон?

Здесь мнения экспертов разделились. Приводим некоторые гипотезы:

- Живущий ныне российский химик, имя которого слишком известно, чтобы его называть, случилось это на всероссийском этапе ВСОШ совсем недавно
- Профессор Хеопс в 7878 году
- Какой-то дед

О применении сириусона

- Его добавляют в шоколад «Аленка» и воду «Пилигрим»
- Конечно есть, но оно пока неизвестно
- Если поместить студента в атмосферу сириусона, он начинает лучше учиться

2023

Su

Сириусон

[1603-2303]



Профессор Хеопс



Хеопсий

Такое название сириусона получило гран-при в специальном конкурсе, организованном Президентским лицеем Сириуса. (победитель: Григорий Семакин)

Здесь приведен образ сириусона, созданный нейросетью.

