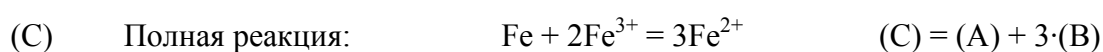
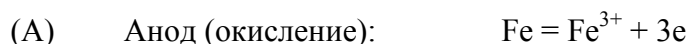


Задача 1 (автор Кандаскалов Д.В.)

1. Железный электрод окисляется, значит левая полуячейка – анод, правая – катод. Первая полуячейка состоит из металла (Fe) и раствора, содержащего ионы того же металла (Fe^{3+}), –электрод 1-го рода. Вторая – из графита, не участвующего в реакции, и раствора, имеющего окислительно-восстановительную пару $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ – электрод 3-го рода (по 0.25 балла за каждый правильный ответ, всего 1 балл).

2. $(-)\text{Fe}|\text{Fe}^{3+}||\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}|\text{C}(+)$ (0.5 балла)

3. Запишем полуреакции и полную реакцию (по 0.25 балла за реакцию, всего 0.75 балла):



4. Для солевого мостика выгодней всего использовать соли, у которых катионы и анионы имеют одинаковую подвижность, в таком случае не будет возникать т.н. *диффузионный потенциал* на границе полуячеек. Таким образом, самые подходящие соли – KNO_3 и NH_4NO_3 (0.75 балла)

5. а) Этим ионом является $\text{H}^+(\text{aq})$ (0.5 балла); б) Чем выше заряд иона, тем сильнее его электростатическое поле, и поэтому тем лучше упорядочиваются дипольные молекулы растворителя, расположенные вблизи иона (0.5 балла); в) Изменение энтропии в реакции $\text{Fe} + 2\text{Fe}^{3+} = 3\text{Fe}^{2+}$:

$$\Delta_r S^0 = 3S^0(\text{Fe}^{2+}) - S^0(\text{Fe}) - 2S^0(\text{Fe}^{3+}) = -3 \cdot 137.7 - 27.3 + 2 \cdot 316 = \underline{191.6} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K}).$$

Рассчитаем энтальпию реакции:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K \rightarrow \ln K = \frac{1}{R} \left(-\frac{\Delta_r H^0}{T} + \Delta_r S^0 \right) \rightarrow \ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Отсюда находим

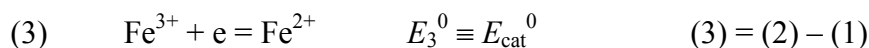
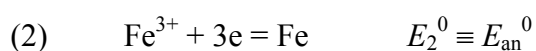
$$\Delta_r H^0 = R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{K_1}{K_2} = 8.314 \cdot \frac{298.15 \cdot 318.15}{20} \cdot \ln 85 = \underline{-175182} \text{ Дж}/\text{моль}.$$

Стандартная энергия Гиббса реакции при 25°C:

$$\Delta_r G^0(298.15) = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 = -175182 - 298.15 \cdot 191.6 = \underline{-232308} \text{ Дж}/\text{моль}.$$

($\Delta_r S^0$ – 1 балл, $\Delta_r H^0$ – 1 балл, $\Delta_r G^0$ – 0.5 балла, всего 3.5 балла)

6. Выпишем нужные нам полуреакции восстановления:



Начальная ЭДС ячейки E_C – разность потенциалов катода и анода при начальных концентрациях (C – потенциал образующая реакция, см. п. 3). Пишем:

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

$$E_{\text{cat}} = E_3^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E_3^0 + \frac{0.059}{1} \cdot \lg \frac{0.3}{0.05} = E_3^0 + 0.046 \text{ В},$$

$$E_{\text{an}} = E_2^0 + \frac{RT}{3F} \ln [\text{Fe}^{3+}] = E_2^0 + \frac{0.059}{3} \cdot \lg 0.01 = E_2^0 - 0.039 \text{ В},$$

$$E_C = E_{\text{cat}} - E_{\text{an}} = E_3^0 - E_2^0 + 0.085 \text{ В}.$$

Так как $(C) = 3 \cdot (3) - (2)$, то согласно общей формуле $\Delta_r G = -nFE$, где n – число электронов в реакции, можем записать

$$-3FE_3^0 + 3FE_2^0 = \Delta_r G_C^0 \rightarrow E_3^0 - E_2^0 = -\frac{\Delta_r G_C^0}{3F} = -\frac{-232308}{3 \cdot 96485} = 0.803 \text{ В}.$$

Таким образом, получаем ЭДС $E_C = E_C = 0.803 + 0.085 = \underline{0.888}$ В (1 балл)

Чтобы найти потенциалы катода и анода по отдельности, надо знать их стандартные электродные потенциалы. Для этого помимо вычисленной ранее разности $E_3^0 - E_2^0 = 0.803$ В используем соотношение $\Delta_r G_3^0 = \Delta_r G_2^0 - \Delta_r G_1^0$ или $-FE_3^0 = -3FE_2^0 + 2FE_1^0$. Тогда получим систему уравнений

$$\begin{cases} E_3^0 - 3E_2^0 = -2E_1^0, \\ E_3^0 - E_2^0 = 0.803. \end{cases}$$

Подставляя сюда значение $E_1^0 = -0.447$ В из условия задачи, найдём (1 балл):

$$E_2^0 = -0.046 \text{ В}, \quad E_3^0 = 0.758 \text{ В}.$$

Теперь мы можем вычислить начальные потенциалы электродов (0.5 балла, всего 2.5 балла):

$$E_{\text{cat}} = E_3^0 + 0.046 = 0.758 + 0.046 = \underline{0.804} \text{ В},$$

$$E_{\text{an}} = E_2^0 - 0.039 = -0.046 - 0.039 = \underline{-0.085} \text{ В}.$$

7. Ячейка прекращает работу, когда весь Fe^{3+} (0.30 моль) в катодном пространстве восстановится до Fe^{2+} . На восстановление $N = 0.30$ моль Fe^{3+} необходимо 0.30 моль электронов. Количество протекшего в цепи электричества $q = NF = 0.30 \times 96465 = 28940$ Кл, тогда средняя сила тока (1 балл)

$$I = \frac{q}{t} = \frac{28940}{200 \cdot 60} = 2.41 \text{ А}$$

Задача 2 (автор Хвалюк В.Н.)

1. Поскольку на последней стадии не остается твердого остатка, то можно сделать предположение о том, что **A** – неметалл. Попробуем найти решение исходя из гипотезы о том, что в превращениях **A**→**B**→**C**→**D**→*ничего* речь идет о получении кислородной кислоты **B**, последующему ее двухстадийному обезвоживанию и полному разложению соответствующего кислотного оксида **D**. Твердые при н.у. простые вещества (**A**) образуют 9 неметаллов (В, С, Si, Р, S, As, Se, Те и I). Из них твердые при н.у. и хорошо растворимые в воде кислоты известны для P(+1), P(+5), S(+6), Se(+4), Se(+6), Те(+6), I(+5) и I(+7). При этом

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

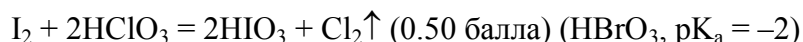
кислоты P(+5), S(+6), Se(+6) выделить в твердом виде упариванием из раствора невозможно. Кислоты Se(+4), Te(+6) и I(+7) являются слабыми, тогда как по условию **В** – кислота средней силы ($pK_a = 0.77$). Для кислоты P(+1) – H_3PO_2 – трудно представить дегидратацию и соответствующий кислотный оксид. Кислота **В** – HIO_3 (0.25 балла), вещество **А** – I_2 , (0.25 балла) вещество **Д** – I_2O_5 (0.25 балла).

Представив продукт **С** в виде $xI_2O_5 \cdot yH_2O$, для массовой доли иода можем записать:

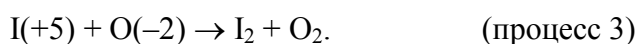
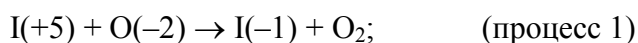
$$w(I) = 0.7469 = \frac{x \cdot M(I_2)}{x \cdot M(I_2O_5) + y \cdot M(H_2O)} = \frac{x \cdot 253.8}{x \cdot 333.8 + y \cdot 18.0}$$

Решая это уравнение относительно x/y , получим $x = 3y$. Вещество **С** – $3I_2O_5 \cdot H_2O$ или $I_2O_5 \cdot HIO_3$ (0.50 балла). Судя по константам диссоциации, необходимости быть сильным окислителем и отсутствием продуктов восстановления в конечном растворе на роль **X** и **Y** подходят HNO_3 (0.25 балла) и $HClO_3$ (0.25 балла) соответственно. Могут быть и другие варианты. Кислота **Z** – H_2O_2 (0.25 балла) (без вариантов, т.к. должна быть бинарной и очень слабой по условию) (всего 2.0 балла).

2. Протекают реакции (всего 1.50 балла):



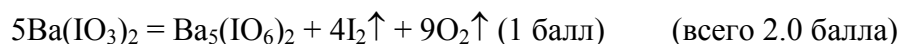
3. В силу того, что состояния I(+1) и I(+3) при высоких температурах неустойчивы, то принципиально можно рассматривать протекание только следующих процессов:



Очевидно, в случае процесса (2) возможен побочный процесс $I(-1) + I(+5) \rightarrow I_2$ (процесс 4).

Первый процесс исключаем, т.к. соль **Е** не может быть BaI_2 , который легко получить в водном растворе. Процесс (3) не приводит к образованию соли, что противоречит условию, он возможен только как параллельный. Остается процесс (2) с учетом (3) и (4). Соль **Е** должна содержать I(+7). Это не может быть $Ba(IO_4)_2$, так как превращение $Ba(IO_3)_2 \rightarrow Ba(IO_4)_2$ сопровождается увеличением массы, что противоречит условию.

Соль **Е** – $Ba_5(IO_6)_2$ (1.0 балл). Эту соль нельзя получить в водном растворе. Протекает реакция:



4. Из присутствующих элементов (H, I, S и O) образовать газ, немного более тяжелый, чем воздух, может только кислород (значит, выделился O_2). В исходных веществах кислород содержится в виде O(-2). Выделение O_2 свидетельствует о том, что какой-то атом(ы) должны

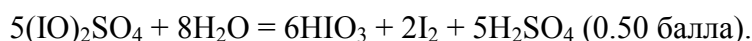
52-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2018	Минск
I теоретический тур	Решения

понижить степень окисления. Атомы S(+6) не в состоянии окислить O(-2) до O₂. Поэтому понизил степень окисления только I(+5). Выделилось $\frac{0.382}{22.4} = 17.05$ ммоль O₂. При образовании 1 моль O₂ из O(-2) происходит передача 4 моль электронов, следовательно, было отдано $17.05 \cdot 4 = 68.2$ ммоль электронов. В реакцию вступило $\frac{6.00}{M(\text{HIO}_3)} = \frac{6.00}{176} = 34.1$ ммоль HIO₃. Это ровно в 2 раза меньше числа отданных электронов, следовательно, каждый атом I(+5) присоединил 2 электрона и поэтому в продуктах иод находится в состоянии I(+3). Серная кислота не участвует в окислительно-восстановительном процессе и служит источником анионов SO₄²⁻ (а также для связывания образующейся воды), поэтому с учетом склонности I(+3) образовывать катионные формы (в том числе в виде IO⁺), можно предположить, что вещество **F** – это (IO)₂SO₄ (1.0 балл). Протекает реакция:

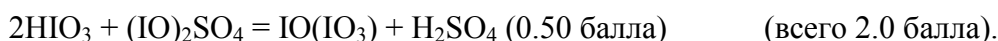


5. В **D** w(O) = 23,97%, поэтому в **G** w(O) = $\frac{23.97}{1.190} = 20.14\%$. Тогда простейшая формула **G** – IO₂. Но такого оксида иода не существует. Если рассмотреть димер (IO₂)₂ или I₂O₄, то с учетом существования IO⁺ в исходном соединении, можно предположить, что это IO(IO₃). Появление I(+5) можно объяснить только диспропорционированием I(+3) из (IO)₂SO₄, к которому соединения I(+3) очень склонны. Вещество **G** – I₂O₄ или IO(IO₃) (1.0 балл).

Действие воды приводит сначала к диспропорционированию I(+3) → I(+5) + I(0):



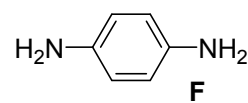
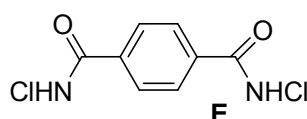
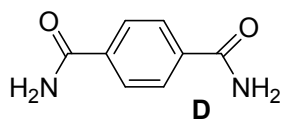
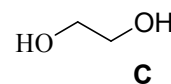
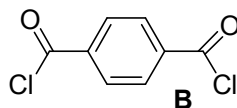
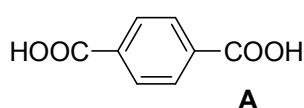
Образующаяся HIO₃ реагирует с (IO)₂SO₄ с образованием конечного продукта IO(IO₃)₂:



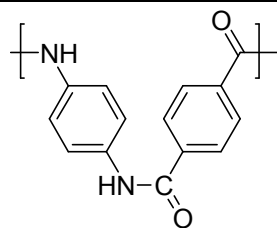
6. Например, кислотой **H** может быть H₂SO₃ (0.25 балла). В водном растворе протекает реакция: HIO₃ + 3H₂SO₃ = HI + 3H₂SO₄ (0.25 балла) (всего 0.50 балла).

Задача 3 (авторы Гулевич Д.Г., Карпушкин Е.А.)

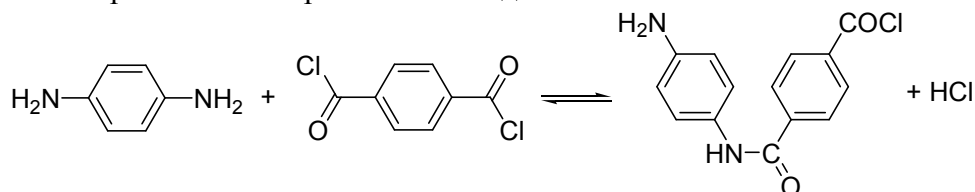
1. (по 0.5 балла за каждую из структур **A** – **F**, всего 3 балла)



2. а) Продуктом сополиконденсации *n*-фенилендиамина (**F**) и терефталойлхлорида (**B**) является поли(*n*-фенилентерефталамид) (1 балл). Соответствующее волокно получило торговое название Кевлар.



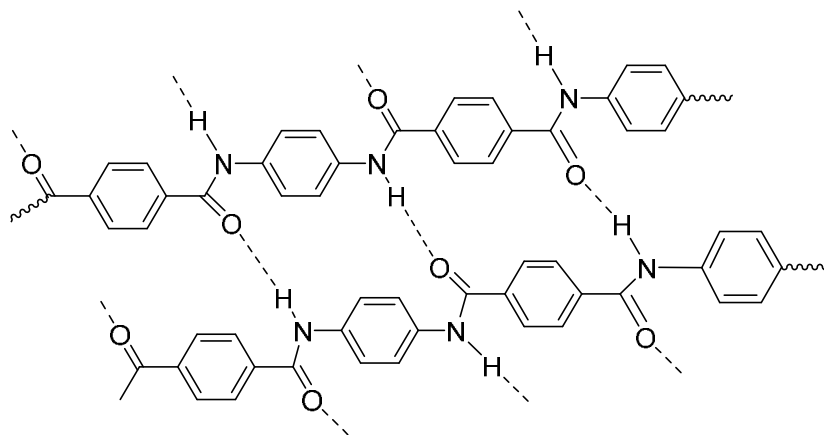
b) Константа равновесия образования амидной связи



$K = \frac{[-\text{NHCO-}][\text{HCl}]}{[-\text{NH}_2][-\text{COCl}]} = 10^6$. Пусть в исходных реагентах имелось по x моль аминных и хлорангидридных групп (по условию поликонденсация происходит в эквимольной смеси **В** и **Г**). Тогда с учетом степени превращения этих групп с образованием амидной связи (α) получим $\frac{\alpha x \cdot \alpha x}{(1-\alpha)x \cdot (1-\alpha)x} = 10^6 \leftrightarrow \alpha = 0.999$. Конверсия функциональных групп 99.9% означает, что на 999 образованных амидных связей приходится одна пара непрореагировавших $-\text{NH}_2$ и $-\text{COCl}$. Эти группы являются концевыми группами образовавшейся макромолекулы, а каждое повторяющееся звено содержит две амидные связи, поэтому средняя степень полимеризации кевлара (n) равна 500 (1.5 балла, всего 2.5 балла).

3. Масса повторяющегося звена **Х** равна 238.25 г/моль. Таким образом, для получения 2 кг сополимера потребуется по $2000/238.25 = 8.39$ моль **В** и **Г**. Так как **В** и **Г** получаются оба из терефталатной части ПЭТФ, их выделяют из двух порций ПЭТФ независимо. **В** получается из ПЭТФ в две стадии, значит, для получения 8.39 моль **В** необходимо иметь исходно $8.39/0.9^2 = 10.36$ моль повторяющихся звеньев ПЭТФ. Аналогично, для получения 8.39 моль **Г** в три стадии понадобится $8.39/0.9^3 = 11.51$ моль повторяющихся звеньев ПЭТФ, то есть суммарно необходимо 21.87 моль ПЭТФ. Масса повторяющегося звена ПЭТФ равна 192.17 г/моль, что в итоге дает 4202 г исходного ПЭТФ, то есть около 210 бутылок (по 1 баллу за расчет каждой порции, 0.5 балла за пересчет в бутылки, всего 2.5 балла).

4.



На одно повторяющееся звено приходится 4 водородные связи (1 балл за изображение водородных связей между цепочками, 0.5 балла за количество связей, всего 1.5 балла).

5. Определим необходимую толщину защитного элемента: 1) в случае кевлара пуля проникнет на глубину $L = \frac{1.35 \cdot 10^{-9} \cdot 4.7 \cdot 10^{-3} \cdot (247)^2}{(5 \cdot 10^{-3})^2} = 0.0155 \text{ м} = 1.55 \text{ см}$; 2) в случае стали

$$L = \frac{5.84 \cdot 10^{-10} \cdot 4.7 \cdot 10^{-3} \cdot (247)^2}{(5 \cdot 10^{-3})^2} = 0.67 \text{ см} \text{ (0.25 балла). Для бронезилета потребуется } m_{\text{стали}} =$$

$$60 \cdot 60 \cdot 0.67 \cdot 7.7 = 18.6 \text{ кг. } m_{\text{кевлара}} = 60 \cdot 60 \cdot 1.55 \cdot 1.44 = 8.04 \text{ кг (0.25 балла, всего 0.5 балла).}$$

Задача 4 (автор Гулевич Д.Г.)

1. Из данных в условии задачи следует, что **B** – это простое вещество, входящее в состав

C, D, H и **L**. В реакции **G + B** выделяется $\nu = \frac{pV}{RT} = \frac{101325 \cdot 690 \cdot 10^{-6}}{8.314 \cdot 673} = 0.0125 \text{ моль}$, а в

реакции окисления $\nu = \frac{101325 \cdot 1.51 \cdot 10^{-3}}{8.314 \cdot 1473} = 0.0125 \text{ моль}$ газа **E**. Следовательно, продукты

реакции **G + B** образовались в молярном соотношении 1:1 (0.5 балла). Тогда $M(\mathbf{B}) = 0.80 / 0.0125 = 32 \text{ г/моль}$, **B** – это сера, а **E** – SO_2 . Значит, **G** – оксид некоторого металла, а один из продуктов реакции его сульфид. Молярная масса вещества черного цвета равна $2.99 \text{ г} / 0.0125 \text{ моль} = 239 \text{ г/моль}$. $239 - 32 = 207 \text{ г/моль}$, значит **L** = PbS (0.5 балла), а **G** – PbO_2 .



По условию задачи в качестве вещества **F** подходит белый фосфор. При нагревании он переходит в **J** – красный фосфор. **H** представляет собой P_4S_3 .

Определим молекулярную массу **D** (0.5 балла):

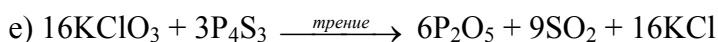
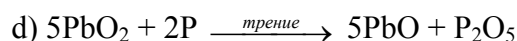
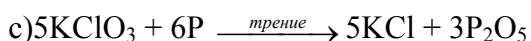
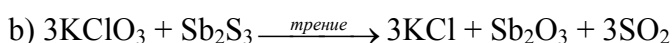
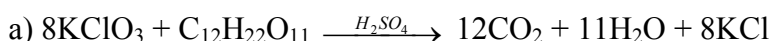
$$M = \frac{m}{\nu} = \frac{\rho V}{\nu} = \frac{\rho V N_A}{z} = \frac{4.63 \cdot 10^6 \cdot 1.131 \cdot 0.3837 \cdot 1.123 \cdot 10^{-27} \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}{4} = 339.6 \text{ г/моль}.$$

Обозначив **D** как Me_2S_n , установим сульфид металла:

Итого: **A** – KClO_3 ; **B** – S ; **C** – HgS ; **D** – Sb_2S_3 ; **E** – SO_2 ; **F** – P_4 ; **G** – PbO_2 ; **H** – P_4S_3 ; **J** – P . (определение **B, G, D, J, F** по 0.5 балла, **C, H, E** и **A** по 0.25 балла, итого 5 баллов)

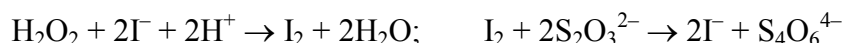
<i>n</i>	A_r , г/моль	Me
1	153.8	–
2	307.6	–
3	121.8	Sb
4	275.6	–

2. (уравнения реакций по 1 баллу, итого 5 баллов)

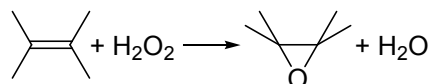


Задача 5 (автор Беклемишев М.К.)

1. Израсходовано $8.8 \text{ мл} \cdot 0.5 \text{ М} = 4.4 \text{ ммоль}$ тиосульфата, что эквивалентно 2.2 ммоль пероксида водорода (0.5 балла):

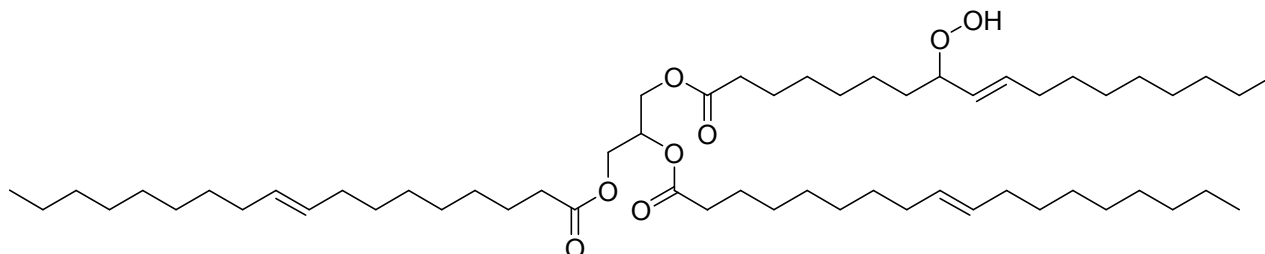


Исходно имелось $0.5 \text{ мл} \cdot 5.0 \text{ М} = 2.5 \text{ ммоль}$ H_2O_2 , т.е. прореагировало 0.3 ммоль пероксида. Эпоксидирование (1 балл):

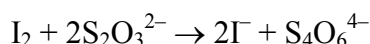
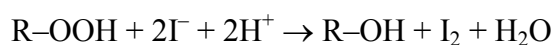
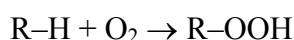


(стехиометрия 1:1, реакция Прилежаева). Таким образом, в 88 мг жира содержалось 0.3 ммоль двойных связей (0.5 балла). Общая формула жира – $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OCOR})_3$, его мол. масса – $173 + 3\text{R}$. Если в каждом жирнокислотном остатке содержится по одной двойной связи (а по условию все остатки одинаковые), то получим, что жира было 0.1 ммоль , тогда его мол. масса $88 : 0.1 = 880 \text{ г/моль}$, а $\text{R} = \text{C}_{17}\text{H}_{33}$ (остаток олеиновой кислоты, в таком случае $\text{M}_{\text{жира}} = 884$). Если бы в жирных кислотах присутствовало по две двойные связи, то жира было 0.05 ммоль , а его мол. масса была бы равна $88 : 0.05 = 1760 \text{ г/моль}$, тогда $\text{R} = \text{C}_{38}\text{H}_{73}$ ($\text{M}_{\text{жира}} = 1760$), что невероятно (0.5 балла за брутто-формулу и молярную массу, 1 балл за структуру, всего 3.5 балла за п. 1).

2. Жир окисляется по радикальному механизму, и наиболее устойчивый радикал должен образовываться рядом с двойной связью. Вероятная структура гидропероксида R-OOH (1 балл):



Реакции (1 балл):

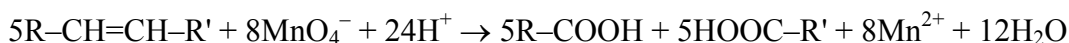


Таким образом, 2 моля тиосульфата эквивалентны 1 молю гидропероксида, или 1 молю поглощенного O_2 . Тогда количество O_2 : $2.2 \text{ мл} \cdot 0.10 \text{ М} / 2 = 0.11 \text{ ммоль}$ и ПЧ = $0.11 / 0.01 \text{ кг} = 11 \text{ ммоль O}_2/\text{кг}$ жира (1 балл, итого 3 балла за п. 2).

3. а) При окислении жира израсходовано $0.48 \text{ ммоль KMnO}_4$, что соответствует (с учетом получения 5 электронов при восстановлении KMnO_4 в кислой среде) $2.4 \text{ ммоль-эквивалентов}$. Жира было 0.1 ммоль , т.е. каждая молекула жира потеряла по 24 электрона (1 балл), или каждый остаток жирной кислоты – по 8 электронов, или каждый атом при двойной связи – по 4 электрона. Поскольку исходная формальная степень окисления углерода в группе $-\text{CH}=\text{}$ составляет -1 , она стала равной $+3$, что соответствует карбоксильной группе. Итак, при

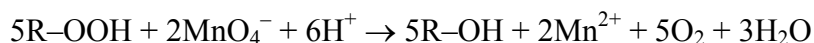
52-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2018	Минск
I теоретический тур	Решения

окислении ненасыщенных жиров перманганатом в жестких условиях происходит разрыв двойных связей с образованием двух карбоксильных групп:

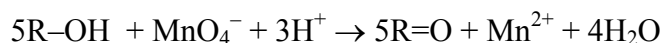


(1 балл за формулы карбоновых кислот. Продукты гидролиза сложного эфира также возможны).

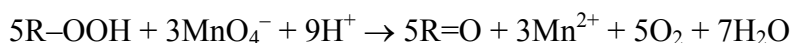
б) В этом опыте перманганат окисляет, во-первых, двойные связи, как и в п. (а), на что также пойдет 0.48 ммоль перманганата. Во-вторых, произойдет окисление гидропероксидов, образовавшихся в ходе термодеструкции при 50°C. Окисление гидропероксида протекает аналогично окислению пероксида водорода (с потерей двух электронов):



В-третьих, надо учесть заданное в условии окисление группы C-O гидропероксида до кето-группы:



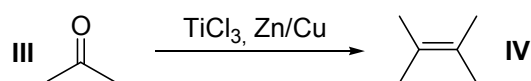
Итого (1 балл):



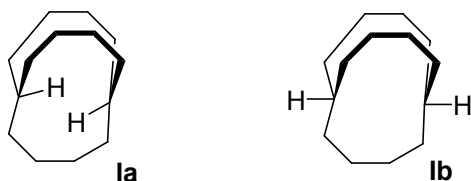
На эту реакцию потребовалось $0.54 - 0.48 = 0.06$ ммоль перманганата, отсюда количество окисленных гидропероксидных групп составит $5/3 \cdot 0.06$ ммоль = 0.1 ммоль, т.е. в среднем каждая молекула жира приобрела одну гидропероксидную группу (0.5 балла за расчет, всего 3.5 балла за п. 4).

Задача 6 (автор Бахтин С.Г.)

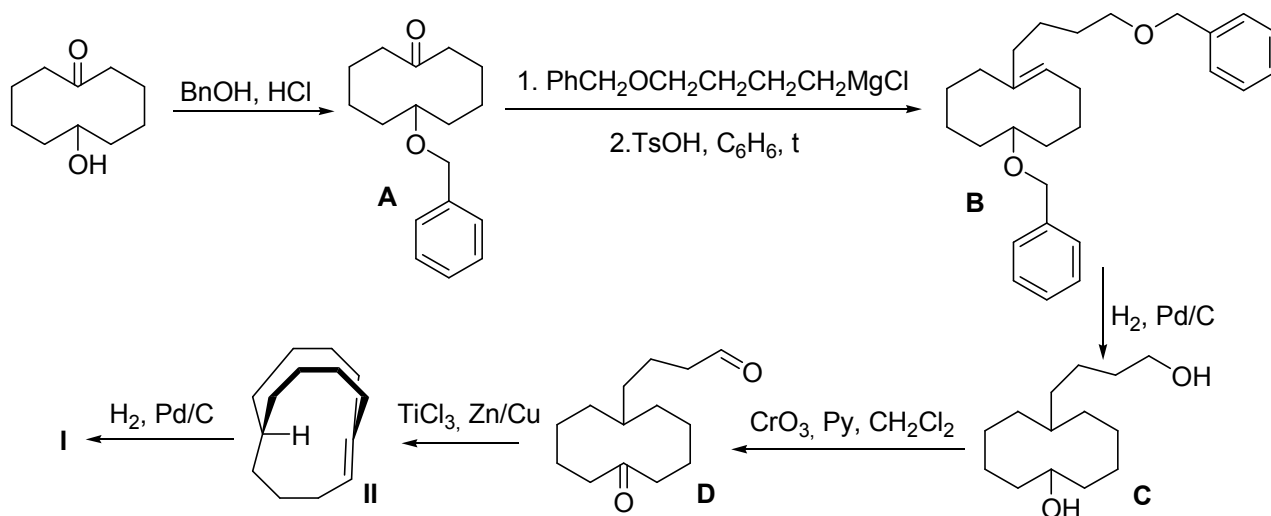
1. Полоса в ИК-спектре **III** при $\nu = 1715 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о наличии карбонильной группы C=O (CH₃CH₂CHO или CH₃COCH₃). Судя по брутто-формулам **III** и **IV**, реакция МакМурри заключается в сдвигании молекул карбонильного соединения, вероятно, по атомам углерода C=O групп, с образованием алкена. Тогда синглет в ЯМР ¹H спектре **IV** соответствует 2,3-диметилбут-2-ену, значит вещество **III** – это ацетон (по 0.75 балла, всего 1.5 балла):



2. In/out-стереоизомерия характерна для бициклических систем, имеющих достаточно длинные мостиковые углеродные цепи, что позволяет связи (неподеленной паре электронов) в голове моста занимать положение внутри структуры (in) или снаружи (out). Об этом можно догадаться из анализа структуры **I** в условии и типа стереоизомерии. В цепочке представлен in,out-изомер бицикло[4.4.4]тетрадекана. Тогда структуры **Ia** и **Ib** (по 0.75 балла, всего 1.5 балла):

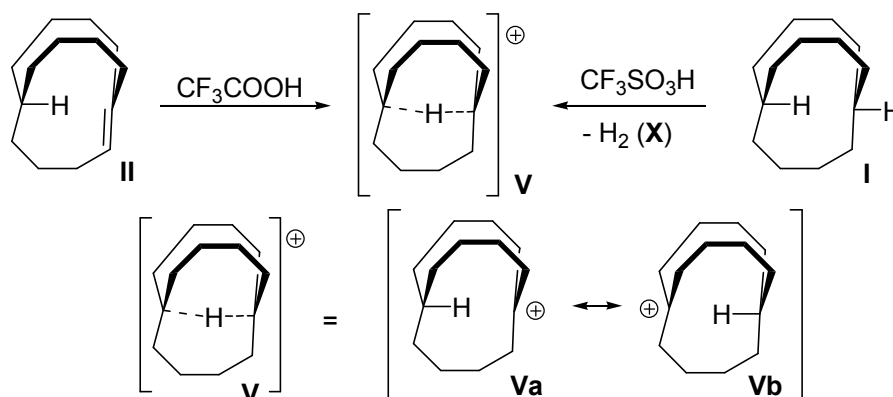


3. Реакция исходного гидроксикетона с бензиловым спиртом сопровождается отщеплением воды – бензильная защита ОН группы. $M(\text{RMgCl}) = 24.30/0.1079 = 223.0$; $n(\text{C}) = 223.0 \cdot 0.5924/12.01 = 11$; согласно данным ЯМР ^1H , RMgCl содержит число атомов H, кратное $2+2+2+2+2+5 = 15$; если $n(\text{H}) = 15$, $\Delta M = 223.0 - 24.30 - 11 \cdot 12.01 - 35.45 - 15 \cdot 1.008 = 16$, что соответствует наличию атома O в RMgCl ; если $n(\text{H}) = 30$, $\Delta M = 223.0 - 24.30 - 11 \cdot 12.01 - 35.45 - 30 \cdot 1.008 \approx 1$, что невозможно по данным ЯМР ^1H . Значит брутто-формула $\text{RMgCl} - \text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{OMgCl}$. Согласно спектру, его структура соответствует $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{MgCl}$. После присоединения реактива Гриньяра к $\text{C}=\text{O}$ группе **A** с дальнейшей обработкой кислотой происходит не только разложение образовавшегося алкоголята магния до спирта, но и его дальнейшая дегидратация, что можно обнаружить из брутто-формулы **B**, а также возможности для него *Z/E*-стереоизомерии (**B** является *E*-изомером, иначе *Z*-диастереомер будет испытывать значительное стерическое напряжение). Стадия **B** \rightarrow **C** сопровождается потерей 14 атомов C, что может быть связано только с двойным снятием бензильной защиты. Анализ брутто-формулы **C** также говорит о том, что помимо снятия Bn , произошло гидрирование $\text{C}=\text{C}$ связи. Реакция **C** \rightarrow **D** – это окисление ОН группы до карбонильной. Далее следует реакция МакМурри. Поскольку при **C** \rightarrow **D** \rightarrow **II** \rightarrow **I** количество атомов C не изменилось, реакция МакМурри протекала внутримолекулярно. Тогда **D** должно содержать две карбонильные группы (окисление обеих ОН в **C**). Следовательно, стадия **II** \rightarrow **I** представляет собой гидрирование бициклического алкена **II** (H_2 , Pd/C). Поскольку при каталитическом гидрировании **II** маловероятно, чтобы внутренний атом водорода в голове моста сформировался в ходе этой реакции из-за стерических препятствий, этот атом H должен сформироваться на стадии синтеза **II** (*in*-изомер) (структуры **A** – **D**, **II** и реагент и конфигурация по 0.5 балла, RMgCl – 1 балл, всего 4.5 баллов).



4. Обработка **II** CF_3COOH приводит к протонированию $=\text{CH}$ атома двойной связи. В результате этого третичный атом C в голове моста станет карбокатионным центром, который

будет дополнительно стабилизироваться за счет частичного переноса атома in-H; аналогичный карбокатион можно сгенерировать из бициклоалкана **I** при протонировании его сильной кислотой (по 0.5 балла за **V**, **Va**, **Vb** и **X**):



Способность вступать в описанные превращения обусловлена наличием in-атома H, который участвует в образовании мостиковой двухэлектронной трехцентровой связи. Следовательно, аналогичную реакционную способность следует ожидать для **Ia**, но не **Ib** (0.5 балла, всего 2.5 балла).

Задача 7 (автор Кузин С.В.)

1. Немонотонная зависимость оптической плотности от времени с единственным максимумом возможна при наличии как минимум двух последовательных стадий. В этом случае повышение оптической плотности соответствует накоплению промежуточного вещества, сильнее поглощающего свет. Понижение оптической плотности (вплоть до $t = \infty$) соответствует превращению промежуточного вещества в продукт (1 балл).

2. По условию в момент времени $t = 0$ в растворе находилось только вещество **X**. Тогда воспользуемся законом Бугера – Ламберта – Бера (0.5 балла):

$$\varepsilon_X = \frac{A}{lc} = \frac{0.982}{0.5 \cdot 0.00131} = 1500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

3. Из данных таблицы видно, что отсутствует прямая пропорциональность между оптической плотностью и концентрацией, свойственная закону Бугера – Ламберта – Бера. Отклонения от данного закона характерны обычно только для концентрированных растворов. Возможно, здесь вносится систематическая ошибка. Так оно и есть: зависимость линейна, но смещена на 0.04. Коэффициент экстинкции **W**, $\varepsilon_W = (1.08 - 0.56) / (0.002 - 0.001) / 1 = 520 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Положительная систематическая ошибка в спектрофотометрии может быть вызвана дополнительным поглощением или рассеянием света. Например, если между калибровкой прибора на чистую воду и измерением оптической плотности растворов поверхность кюветы была загрязнена (1 балл).

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

4. Рассчитаем концентрацию продукта (**W**) в конце реакции. Из данных таблицы $c(\mathbf{W}, t = \infty) = 0.681/0.5/520 = 0.00262 \text{ M}$, что в 2 раза больше исходной концентрации **X**. Значит на одной из стадий получаются две одинаковые молекулы (только это предположение согласуется с условиями задачи). Принимается любой вариант: $\mathbf{X} \rightarrow \mathbf{Y} \rightarrow 2\mathbf{W}$ или $\mathbf{X} \rightarrow 2\mathbf{Y} \rightarrow 2\mathbf{W}$ (2 балла).

5. Можно заметить, что максимум наступает довольно быстро по сравнению с временем протекания всего процесса, поэтому в качестве хорошего приближения можно считать, что в точке максимума кинетической зависимости находится единственное вещество **Y**. Тогда $\varepsilon_{\mathbf{Y}} = 2.883/0.00131/0.5 = 4400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, если принята схема с образованием одной молекулы **Y**, и $\varepsilon_{\mathbf{Y}} = 2200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, если принята схема с образованием двух молекул **Y** (1.5 балла).

6. В предложенной схеме только одно промежуточное вещество, поэтому требуется определить две константы скорости: k_1 и k_2 . Когда конечный продукт ещё не образовался в большом количестве, оптическая плотность задаётся следующим образом: $A = c_0(\mathbf{X}) \cdot \exp(-k_1 t) \varepsilon_{\mathbf{X}} l + c_0(\mathbf{X}) \cdot [1 - \exp(-k_1 t)] \varepsilon_{\mathbf{Y}} l$. Если принята схема $\mathbf{X} \rightarrow 2\mathbf{Y}$, то перед вторым слагаемым будет множитель 2. Для времени $t = 2$ мин и $\varepsilon_{\mathbf{Y}} = 4400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ $k_1 = 0.43 \text{ мин}^{-1}$. Значение не зависит от принятой схемы (1 балл).

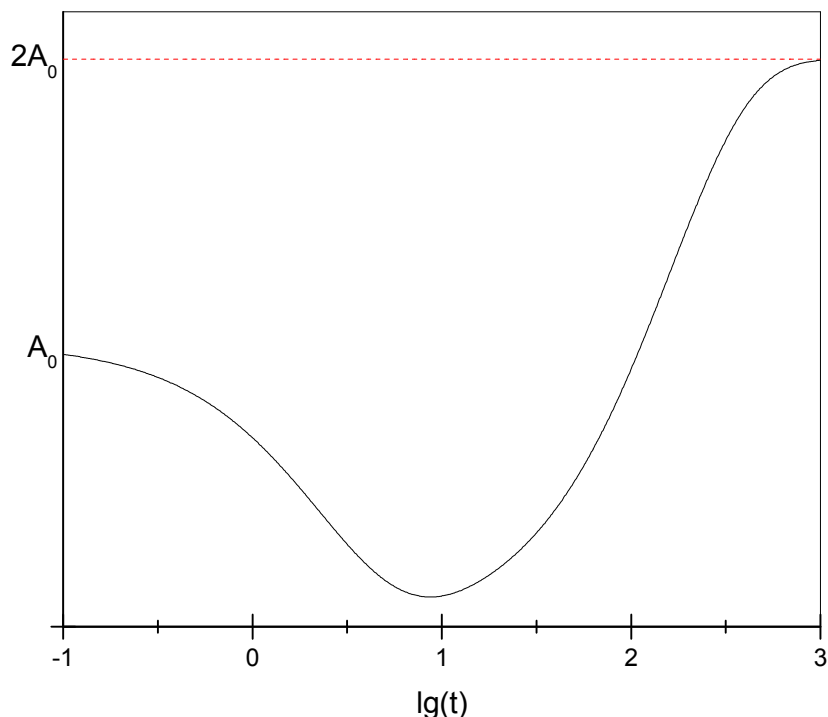
Для расчёта второй константы, вообще говоря, нельзя использовать ту же форму. Правильно будет рассчитать состав смеси в двух точках при больших t (предполагая, что **X** уже отсутствует), и отношение $c(\mathbf{Y}, t_1)/c(\mathbf{Y}, t_2) = \exp[k_2(t_2 - t_1)]$. Если брать две последние предложенные точки (50 и 100 минут), то получится $k_2 = 0.0062 \text{ мин}^{-1}$, что также не зависит от выбора кинетической схемы (1.5 балла, всего 2.5 балла).

Засчитывается расчёт по предположению, что при $t = 10$ мин в смеси находилось исключительно вещество **Y**, которое дальше разлагалось по 1-му порядку. В этом приближении $k_2 = 0.0064 \text{ мин}^{-1}$ (расчёт по $t = 100$ мин).

7. Так как промежуточное вещество по условию не поглощает свет на данной длине волны, график имеет две ветви: быстрый спад оптической плотности практически до нуля из-за быстрого разложения **X** и медленное возрастание при образовании **W**. Обязательно нужно показать, что оптическая плотность в конце в 2 раза больше, чем в начале, т.к. точка изобестическая (0.5 балла за 2 ветви с верной монотонностью, 1 балл за указание двукратного увеличения оптической плотности раствора в конце реакции по сравнению с началом, всего 1.5 балла):

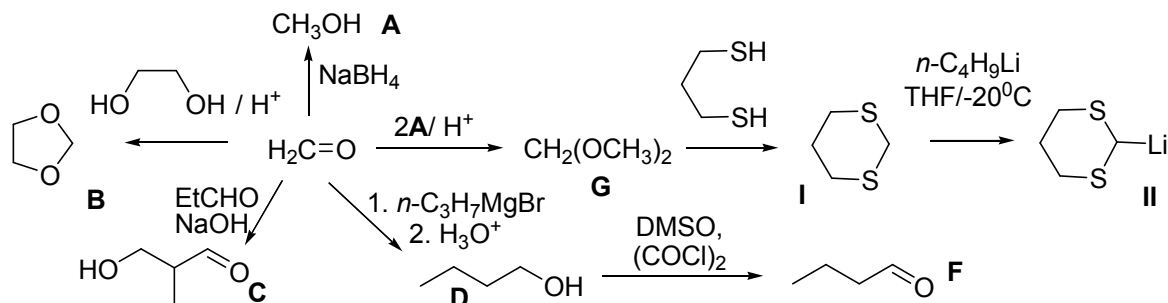
$$\frac{A(t = \infty)}{A(t = 0)} = \frac{\varepsilon_{\mathbf{W}} l c(\mathbf{W})}{\varepsilon_{\mathbf{X}} l c(\mathbf{X})} = 2$$

Для наглядности приведён график рассчитанной зависимости $A(t)$ с параметрами, взятыми из данной задачи (обратите внимание, что шкала времени логарифмическая).

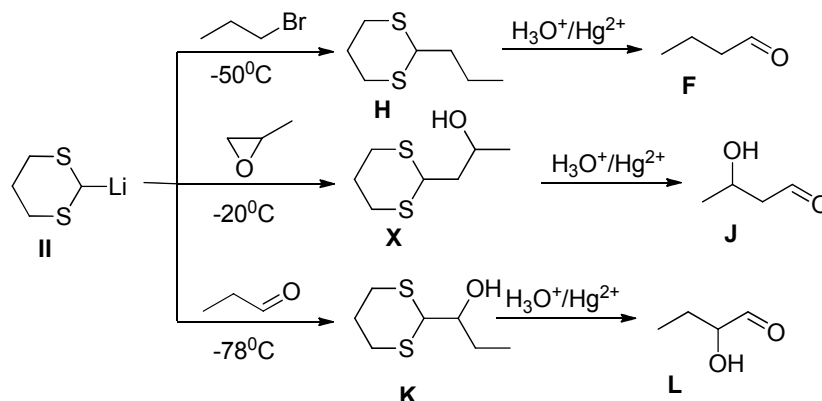


Задача 8 (автор Швед Е.Н.)

1. С учетом структуры формальдегида $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$, дитиана I и характера реагентов структурные формулы веществ A, B, C, D, F, G, II приведены на схеме (по 0.5 балла за каждую структуру, всего 3.5 балла):



2. Согласно спектрам ЯМР ^1H и характера реагентов, соединения J, L и C содержат альдегидную группу. В L и C в положении 2 находится группа CH (дублет), а в J – группа CH_2 (триплет). Структурные формулы соединений H, X, J, K, L приведены в схеме (по 0.5 балла за каждую структуру, всего 2.5 балла):



3. Брутто-формула **IV** $C_{13}H_{24}S_4O$, $M(IV) = 324$ г/моль, тогда $M(Q) = 324 \cdot 1.0864 = 352$ г/моль. Молярная масса увеличилась на 28 единиц, что с учетом реагента – N,N-диметилформамида соответствует введению группы $C=O$, т.е. брутто-формула **Q** – $C_{14}H_{24}S_4O_2$. Так как структуры **T** и **VI** – изоцикличны, то **T** имеет гексадекановый цикл с двумя атомами O в положениях 1 и 9. С учетом брутто-формулы **VI** $C_{20}H_{24}O_8$ и $M(VI) = 392$ г/моль, а также информации по количеству атомов водорода, кислорода и углерода в **T** по сравнению с **IV** получаем, что соединение **T** содержит 32 атома C, 48 атомов H и 4 атома O. Учитывая известную структуру **IV**, содержащую два дитиановых цикла, следует предположить, что **T** содержит четыре дитиановых цикла. Тогда брутто-формула **T** – $C_{32}H_{48}S_8O_4$. Структурные формулы соединений **M**, **N**, **O**, **P**, **Q**, **T** приведены в схеме (по 0.5 балла за структуры **M**, **N**, **O**, **P**, **Q**, **R**, **S**, **T**, всего 4 балла):

