

## Константы

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

1																	18
1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

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



Республиканская олимпиада по химии

Заключительный этап (2022-2023).

Официальный комплект решений 10-класса.

## Содержание

Задача №1. Разогрев (7%)	3
Задача №2. Неизвестные соединения и комплексы (9%)	5
Задача №3. Ювелирная работа (9%)	8
Задача №4. Намешали (11%)	10
Задача №5. Кинетические модели (11%)	12
Задача №6. Геометрия Нобелевской премии (11%)	13
Задача №7. Губка Боб на Гавайях (12%)	15

## Задача №1. Разогрев

Автор: Молдагулов Г.

### 1.1 (1 балл)

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



Рассчитаем количество кислоты:

$$\begin{aligned} v(\text{HNO}_3) &= \frac{V(p-p) \cdot \rho(p-p)}{M_w(\text{HNO}_3)} \cdot \omega(\text{HNO}_3) \\ &= \frac{54.31 \text{ мл} \cdot 1.083 \text{ г мл}^{-1}}{63.018 \text{ г моль}^{-1}} \cdot \frac{15\%}{100\%} = 0.14 \text{ моль} \end{aligned}$$

Судя по тому как изменение массы пластинки и раствора равны, можно сделать вывод что кислота стехиометрически прореагировала со сплавом двух металлов:

$$v(\text{HNO}_3) = \left(\frac{8}{3}x + \frac{4}{3}y\right) \text{ моль} = \frac{4}{3}(2x + y) = 0.14 \text{ моль}$$

$$2x + y = 0.105 \text{ моль}$$

Теперь запишем реакции взаимодействия пластинки с раствором:



$$\begin{aligned} \Delta m(\text{пластинка}) &= -M_w(\text{Zn}) \cdot (v(\text{Cu(NO}_3)_2) + \frac{v(\text{AgNO}_3)}{2}) \\ &\quad + M_w(\text{Cu}) \cdot v(\text{Cu(NO}_3)_2) + M_w(\text{Ag}) \cdot v(\text{AgNO}_3) \\ &= -65.38 \cdot \left(x + \frac{y}{2}\right) + 63.55x + 107.9y = 2.568 \text{ г} \end{aligned}$$

Упростив уравнение выше получим следующее:

$$-1.83x + 75.21y = 2.568 \quad (1)$$

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

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

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

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

$$\omega(\text{Ag}) = 100\% - 37.07\% = 62.93\%$$

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

За каждую правильную и сбалансированную реакцию присуждается по **1 баллу**. Всего 4 реакции и **4 балла**.

За составление первого линейного уравнения (1) с двумя переменными присуждается **3 балла**.

За составление второго линейного уравнения (2) с двумя переменными присуждается **3 балла**.

В случае если участник допустил что кислота была в избытке или недостатке, то баллы за составление системы уравнений не присуждаются.

За верное решение системы уравнений присуждается **2 балла**. Если участник неверно составил систему уравнений, но при этом без ошибок её решил, то присуждается **1 балл**.

За верный расчёт массовых долей меди и серебра в сплаве присуждается **2 балла**. Если участник в своих расчётах неверно составил систему уравнений, но при этом без ошибок её решил и определил состав сплава, то присуждается **1 балл**.

**Итого 15 баллов.**

## Задача №2. Неизвестные соединения и комплексы

Автор: Курамшин Б.

### 2.1 (8 баллов)

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

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

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

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

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

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

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

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

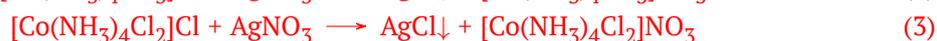
**А** –  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

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

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

### 2.2 (4 балла)

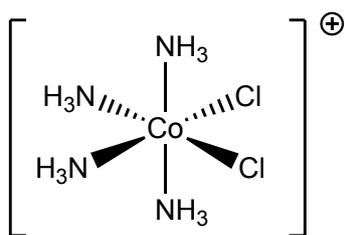
Уравнения реакций:



2 уравнения реакций по 2 балла. Всего 4 балла

### 2.3 (2 балла)

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



#### 2.4 (4 балла)

Рассчитаем молярную массу Д:

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

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

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

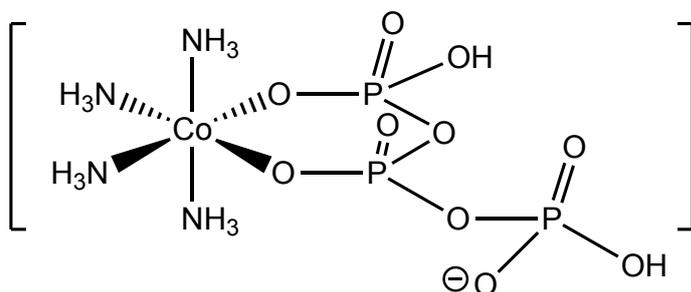
Полифосфат должен иметь заряд -3, так как комплекс нейтральный, а значит, общая формула Д -  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{H}_{n-1}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ .

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

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

#### 2.5 (3 балла)

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



#### 2.6 (2 балла)

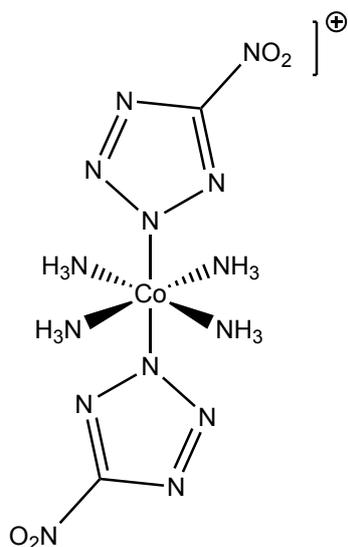
В структуре комплекса содержится асимметрический атом фосфора: в нем 4 разных заместителя. Возможна оптическая изомерия. (2 балла)

#### 2.7 (5 баллов)

При замещении карбоната в кислой среде вместо 1 карбонат-иона в координационной сфере будет 2 молекулы воды, что связано с тем, что перхлорат-ионы – слабокоординирующие.  $E - [Co(NH_3)_4(H_2O)_2]^{3+}$ . Если в этом катионе на анион 5-нитротетразола ( $CN_5O_2^-$ ) заменились обе молекулы воды, то **Ж** содержит фрагмент  $[Co(NH_3)_4(CN_5O_2)_2]$ , в котором содержится 14 атомов азота. Значит, молярная масса **Ж** равна  $14 \cdot 14 / 0.4314 = 454.3$ . За вычетом молярной массы известного фрагмента, остается 99.4 г/моль, что соответствует молярной массе перхлорат-иона. **Ж** -  $[Co(NH_3)_4(CN_5O_2)_2]ClO_4$ .  
Формула **Е** – 2 балла. Формула **Ж** – 3 балла. Всего за п. 7 – 5 баллов

**2.8** (3 балла)

Стерическое напряжение меньше в транс-изомере (3 балла)



### Задача №3. Ювелирная работа

Автор: Касьянов А.

#### 3.1 (11баллов)

Для начала стоит вспомнить с какими металлами чаще всего работают ювелиры. Ни для кого не секрет, что это золото и серебро. Подтверждением варианту золота является несколько фактов:

- 1) Часть смеси **не растворилась** в азотной кислоте;
- 2) После сплавления остался кусочек **мягкого цветного** металла;
- 3) Для очистки образца использовали **царскую водку**, в которой как раз таки и растворяется золото.

Следующей подсказкой является цвет раствора, полученного после обработки смеси раствором азотной кислоты. Светло-голубой цвет указывает на наличие катионов **меди**, которые к тому же не восстановились при добавлении ртути, т.к. последняя расположена в ряду активности металлов правее меди.

Последний металл является серебром, т.к. только его, помимо золота и платины, которые не могут присутствовать в растворе после обработки азотной кислотой, ртуть способна вытеснить из раствора соли.

Таким образом, тремя металлами, присутствующими в образце пыли, являлись **Cu, Au и Ag**. (по 1 баллу за каждый металл)

Начать следует с вычисления массы золота по реакции с царской водкой. При этом протекает известная реакция растворения золота в царской водке:



Нетрудно заметить, что изменение массы раствора происходит за счёт выделения NO. Так как количество азотной кислоты находится в очевидном избытке по сравнению с золотом, то  $\Delta m_{\text{р-ра}} = m_{\text{NO}}$ , а  $n_{\text{NO}} = n_{\text{Au}}$ . Теперь можно вычислить количество NO :

$$n_{\text{NO}} = \frac{m_{\text{NO}}}{M_{\text{NO}}} = \frac{0.0475}{30.01} = 1.583 \times 10^{-3} \text{ моль}$$

Теперь найдем массу золота:

$$m_{\text{Au}} = n_{\text{Au}} \times M_{\text{Au}} = n_{\text{NO}} \times M_{\text{Au}} = 1.583 \times 10^{-3} \times 197 = 0.312 \text{ г}$$

Массу примесей можно посчитать, вычитая массу золота из массы первого фильтрата:

$$m_{\text{примесей}} = 3.055 - 0.312 = 2.743 \text{ г}$$

Теперь вычислим массу серебра, которое растворилось в азотной кислоте. Данный раствор содержит катионы меди,  $\text{Cu}^{2+}$ , и серебра,  $\text{Ag}^+$ . Таким образом, при погружении ртути в раствор происходит восстановление катионов серебра, а медь остается в растворе, о чем свидетельствует светло-голубой окрас раствора, оставшийся после фильтрации твердого остатка.

В растворе со ртутью протекает следующая реакция:



В ней, обозначим количество прореагировавшей ртути за  $x$ , тогда количество серебра будет равно  $2x$ . Таким образом можно составить следующее уравнение, показывающее изменение массы ртути:

$$1 - m_{\text{Hg}} + m_{\text{Ag}} = 1 - 200.6x + 2 \times 107.9x = 1.060 \text{ г}$$

Решая данное уравнение, мы получаем значение  $x = 3.947 \times 10^{-3}$  отсюда,

$$m_{Ag} = n_{Ag} \times M_{Ag} = 2x \times M_{Ag} = 2 \times 3.947 \times 10^{-3} \times 107.9 = 0.852 \text{ г}$$

Массу меди вычислим через известные массы по следующему уравнению:

$$m_{Cu} = m_{смеси} - m_{примесей} - m_{Ag} - m_{Au} = 5.000 - 2.743 - 0.852 - 0.312 = 1.093 \text{ г}$$

Таким образом, исходная смесь содержала в себе:

2.743 г – примеси

1.093 г – Cu

0.852 г – Ag

0.312 г – Au

(по 2 балла за массу каждого компонента) Принимаются ответы, которые отличаются от эталонных на  $\pm 0.005$

## Задача №4. Намешали

Автор: Моргунов А.

### 4.1 (2 балла)

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

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

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

### 4.2 (1 балл)

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

1 балл за ответ с расчетом.

### 4.3 (2 балла)

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

$$\Delta_{mix}G = -T(\Delta_{mix}S(\text{смеш.}) - \Delta_{mix}S(\text{разд.})) \quad (3)$$

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

$$\approx -0.879nRT \quad (5)$$

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

### 4.4 (1 балл)

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

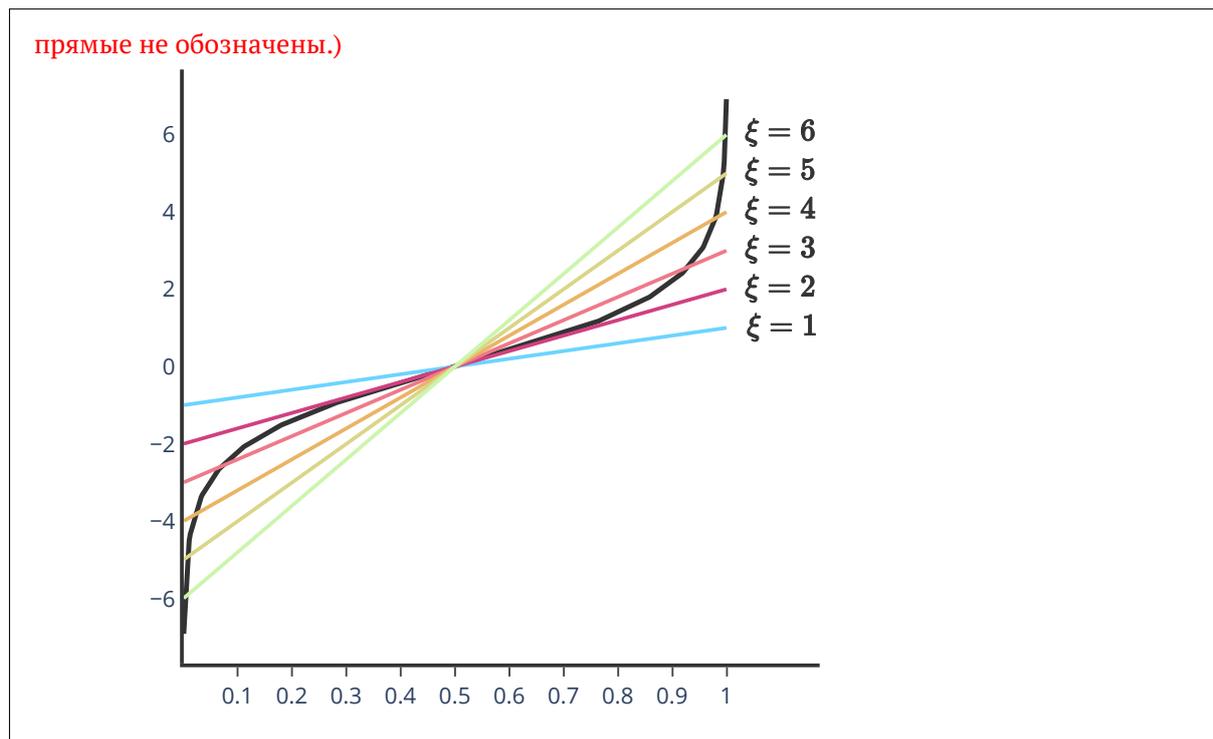
### 4.5 (4 балла)

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

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

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

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



#### 4.6 (4 балла)

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

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

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

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

## Задача №5. Кинетические модели

Автор: Мельниченко Д.

### 5.1 (1 балл)

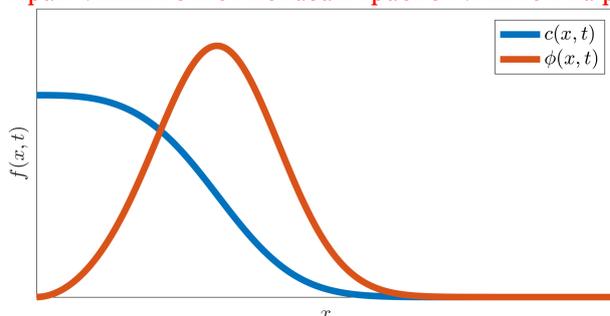
Отрицательный знак свидетельствует о том, что поток диффузии направлен в сторону наименьшей концентрации вещества.

### 5.2 (1 балл)

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

### 5.3 (1 балл)

Правильный ответ показан красной линией на рисунке ниже:



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

### 5.4 (5 баллов)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## Задача №6. Геометрия Нобелевской премии

Автор: Моргунов А.

### 6.1 (1 балл)

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

### 6.2 (2 балла)

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

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

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

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

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

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

### 6.3 (3 балла)

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

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

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

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

### 6.4 (3 балла)

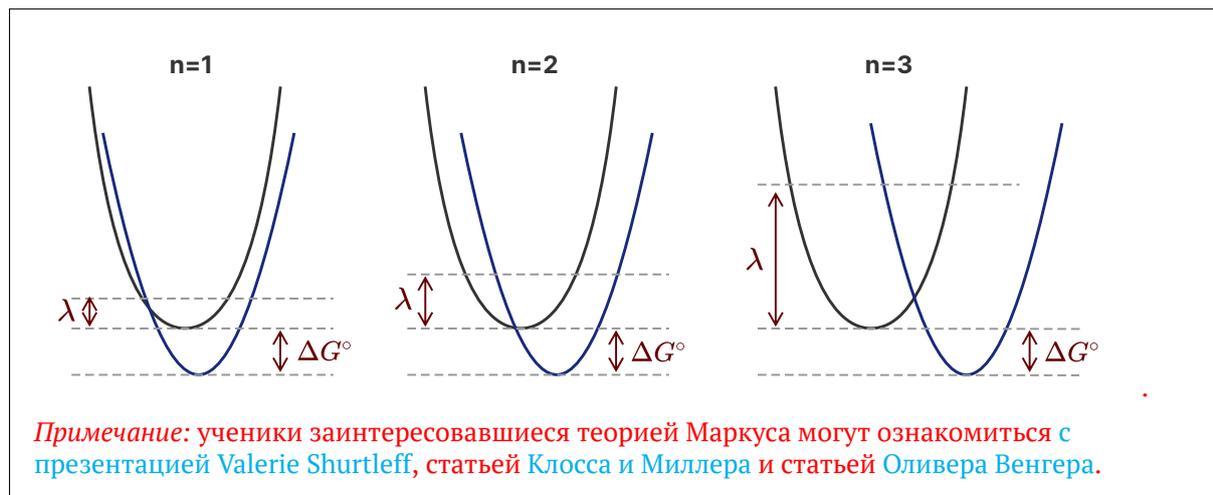
Чем лучше акцептор стабилизирует электроны, тем более отрицательная  $\Delta G^\circ$ . Правильный ряд:

$$A1 > A3 > A5 > A4 > A2$$

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

### 6.5 (6 баллов)

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

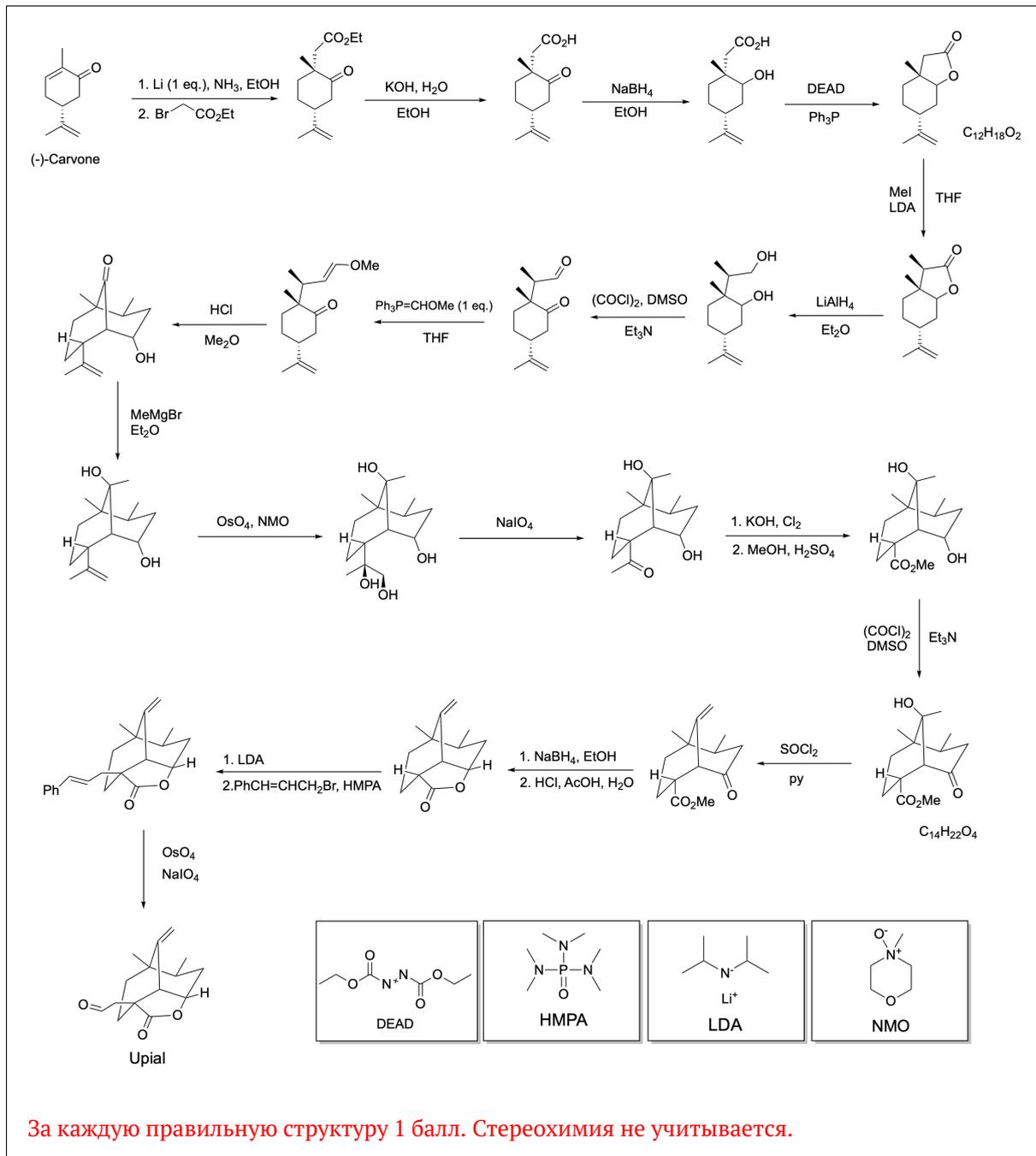


## Задача №7. Губка Боб на Гавайях

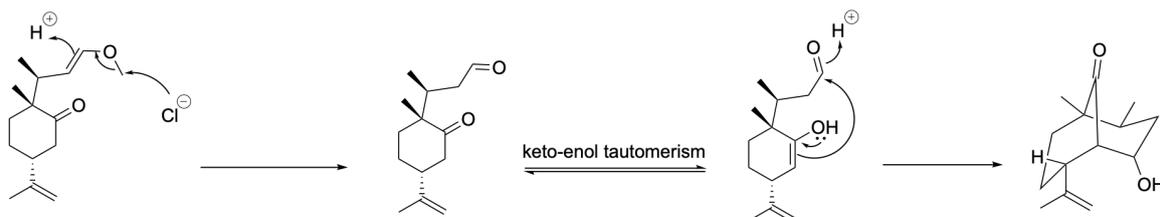
Автор: Тайшыбай А.

### 7.1 (16 балл)

Первой стадией является восстановление растворяющимся литием, где аммиак выступает в качестве переносчика электронов сопряженной системе из двойной связи и карбонильной группы (см. восстановление по Берчу), таким образом получающийся енолят взаимодействует во второй стадии по типу  $S_N2$ . Соединение А подвергается щелочному гидролизу после чего карбонильная группа подвергается восстановлению растворяющимся литием за счет большей электрофильности. Далее соединение С участвует во внутримолекулярной этерификации, катализируемой *p*-толуолсульфоновой кислотой с замыканием цикла. Соединение D алкилируется по альфа-положению к карбонильной группе за счет образования литий-енолята при действии диизопропиламина лития. Последовательное восстановление сложноэфирной группы и окисление по Сверну приводит к соединению G, которое участвует в реакции Виттига. Соединение H участвует в альдольной реакции с образованием мостиковой бициклической структуры. Реакция образования J является син-дигидроксилированием, а соединение K является результатом расщепления виц-диола (реакция Малапрада). Далее K подвергается галоформной реакции и этерификации с образованием L. Окисление по Сверну дает соединение M. Перевод гидроксо-группы соединения M в хорошую уходящую группу у третичного атома углерода, создает условия для унимолекулярного элиминирования E1. Далее кето-группа N подвергается восстановлению до спирта и происходит замыкание цикла за счет реакции нуклеофильного замещения. Реакция образования P является реакцией формирования литий-енолята с последовательной реакцией нуклеофильного замещения. Наконец, молекула юпиала образуется в результате реакции Малапрада.

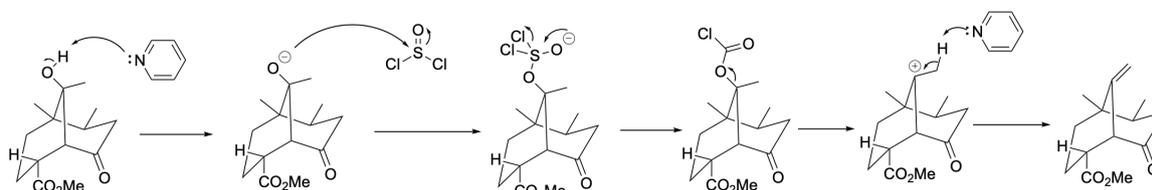


7.2 (2 балла)



Енол альдегидной группы будет приводить к образованию смежного четырехчленного цикла, что термодинамически менее стабильно.

### 7.3 (2 балла)



За правильный перевод гидроксо-группы в хорошую уходящую группу 1 балл. За правильную стадию E1 1 балл.

Также принимается механизм, при котором депротонирование гидроксо-группы пиридином происходит после присоединения молекулы  $\text{SOCl}_2$ . Принимается объединение стадии образования и распада тетраэдрического интермедиата у атома серы в одну стадию.

### 7.4 (2 балла)

Волновое число прямо пропорционально константе силы связи. Таким образом, чем сильнее связь, тем значение волнового числа больше.

В молекуле (-)-карвона, сигнал  $1685 \text{ cm}^{-1}$  соответствует сопряженной карбонильной группе, а сигнал  $1725 \text{ cm}^{-1}$  в молекуле А соответствует изолированной карбонильной группе. Сопряжение уменьшает характер двойной связи карбонильной группы в молекуле (-)-карвона, соответственно сила связи снижается и значение волнового числа для сопряженной карбонильной группы меньше, чем значение для изолированной карбонильной группы. Значит, при образовании вещества А, эффект сопряжения теряется и сила связи карбонильной группы увеличивается, что приводит к увеличению волнового числа.

1 балл за идею об отношении волнового числа и силы связи. 1 балл за описание эффекта сопряжения и его влияния. Всего 2 балла.

