

Задания заключительного тура олимпиады по химии 2025/26 уч. г.

11.–12. классы

1. От руды до кластеров

(10 б)

В природе вольфрам обычно встречается в составе вольфраматных минералов с общей формулой MWO_4 (M = определенный металл), преимущественно в виде вольфрамита и шеелита ($CaWO_4$). Вольфрамит – смесь вольфраматов двух металлов M_1 и M_2 .

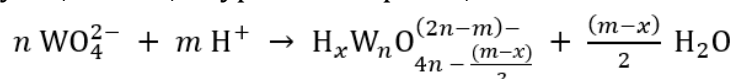
а) Известно, что в 1,000 г пробе вольфрамата массовая доля M_1WO_4 равна 30,0%. В то же время, проба той же массы содержит 0,6058 г вольфрама и 0,1832 г металлов M_1 и M_2 . Определи металлы M_1 и M_2 , приведи нужные расчеты! (2)

При реагировании вольфрама с фтором образуется газообразное соединение X – единственное известное газообразное соединение d -металла, которое в 10,27 раз тяжелее воздуха ($M = 29 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$) при комнатной температуре. Соединение X чувствительно к влажности воздуха, образуя при реакции с водяным паром желтый оксид Y ($w_{\text{кислород}} = 20,71\%$).

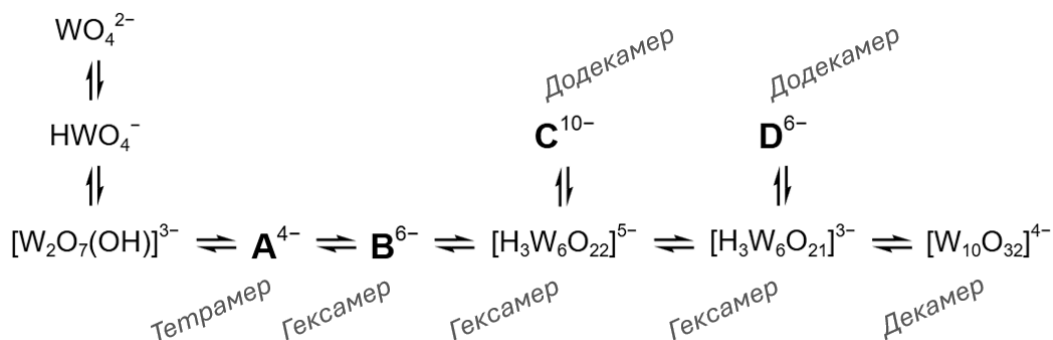
б) i) Определи формулы соединений X и Y , приведи нужные расчеты! (1)

ii) Рассчитай плотность газа X ($\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$) при стандартных условиях ($T = 298 \text{ К}$ и $p = 10^5 \text{ Па}$). Универсальная газовая постоянная $R = 8,314 \text{ м}^3\cdot\text{Па}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$. (1)

При обработке шеелита раствором концентрированной азотной кислоты образуется желтый осадок малорастворимой в воде вольфрамовой кислоты. При низком рН, вольфрамат-ионам, находящимся в растворе, свойственно полимеризоваться, что описывается в следующем общем уравнении реакции:



В ходе реакции конденсации, координационное число атомов вольфрама увеличивается с четырех до шести, из-за чего после дальнейшей агрегации происходит образование поливольфрамовых кластеров, чьи структурные фрагменты соединены между собой $W-O-W$ связями.



Подсказки:

- Молярное соотношение водорода и кислорода в анионе \mathbf{A}^{4-} равно 1 : 4.
- По сравнению с анионом \mathbf{A}^{4-} , в анионе \mathbf{B}^{6-} в два раза меньше атомов водорода.
- В анионах \mathbf{C}^{10-} и \mathbf{D}^{6-} , атомов вольфрама в шесть раз **больше/меньше**, чем атомов водорода.

с) Нарисуй плоские структурные формулы **i)** HWO_4^- и **ii)** $[\text{W}_2\text{O}_7(\text{OH})]^{3-}$. (1)

д) Определи химические формулы анионов $\mathbf{A-D}$. (2)

е) Напиши и расставь коэффициенты в уравнениях реакций, используя приведенные ранее общие уравнения реакций: (1)

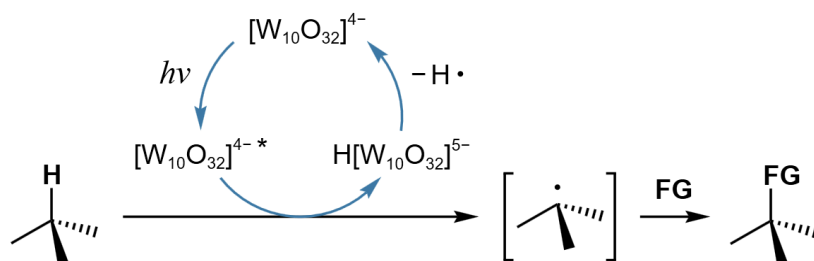
i) уравнение реакции образования $[\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{22}]^{5-}$;

ii) уравнение реакции одноэтапного превращения $[\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{22}]^{5-} \rightarrow [\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$.

Исторически, оксополиметаллаты вольфрама описывались в виде стехиометрической смеси вольфрамата и оксида металла **Y**, так как точная структура соответствующих анионов была неизвестна.

f) Вырази формулы **i)** D^{6-} и **ii)** $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ в виде $xWO_4^{2-} \cdot yY \cdot zH_2O$. (1)

ТВАДТ или $(n-Bu_4N)_4[W_{10}O_{32}]$ – аммониевая соль декавольфрамата, которую используют в качестве катализатора в органическом синтезе. ТВАДТ способствует фотокаталитическим НАТ (англ. *Hydrogen Atom Transfer*) реакциям, т.е. реакциям функционализации $C(sp^3)-H$ связи с переносом атома водорода. FG = функциональная группа.



g) Ответь на вопросы, выбрав правильные варианты ответа. (1)

i) С каким типом реакции имеет дела в переходе $[W_{10}O_{32}]^{4-} \rightarrow H[W_{10}O_{32}]^{5-}$?

- Окисление
- Восстановление
- Конпропорционирование
- Диспропорционирование

ii) С какой $C(sp^3)-H$ связью реакция НАТ протекает быстрее всего?

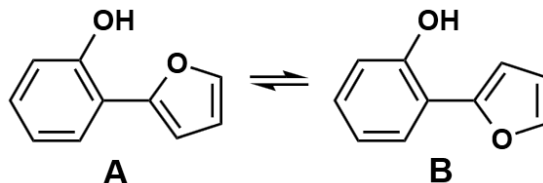
- 1° то есть первичной C–H
- 2° то есть вторичной C–H
- 3° то есть третичной C–H
- Реакция НАТ протекает одинаково быстро во всех упомянутых случаях

2. Конформерная загадка

(10 б)

Конформеры – это различные 3D-формы определенных молекул, находящиеся в динамическом равновесии. В отличие от изомеров, для которых превращение из одного в другой требует разрыва ковалентных связей, взаимное конформационное перевоплощение происходит за счет вращения функциональных групп вокруг одинарных связей. Стабильность конформеров (соответственно и равновесие) может различаться в зависимости от среды раствора.

Далее приведены два конформера 2-(фуран-2-ил)фенола (для упрощения можно проигнорировать вращение OH группы вокруг C–O). Доля конформера **A** в хлороформе составляет 80%, 1% в тетрагидрофуране и 5% в бензиловом спирте.



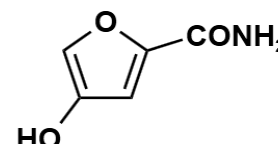
- a) Определи, какой конформер (А или В) преобладает в каждом из следующих растворителей. (2)

Растворитель	Преобладающий конформер
Ацетон	
Диметилсульфоксид	
Додекан	
Изопропилацетат	
Уайт-спирит (Lakibensiin)	
Метанол	
Толуол	
Триэтиламин	

- b) Энергия Гиббса для превращения, указанного на схеме, в определенном растворителе при температуре 20 °С равна $-0,66 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ (1 кал = 4,184 Дж). Рассчитай доли (%) конформеров А и В в данных условиях. Универсальная газовая постоянная $R = 8,314 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. (2)
- c) Энергия Гиббса частицы в жидкой фазе равна сумме ее энергии в газовой фазе и энергии сольватации. Доля конформера А в газовой фазе при температуре 28 °С равна 93%. Рассчитай в единицах $\text{ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$, на сколько конформер В должен быть сильнее сольватирован, по сравнению с конформером А, чтобы он преобладал в растворе при той же температуре. (2)
- d) Расставь следующие вещества в таблице, основываясь на их свойствах: альбумин (белок), бензол, диэтиловый эфир, дихлорометан, фенолфталеин, тетрабутиламмоний, циклогексан. Каждое вещество следует использовать как минимум 1 раз, одно и то же вещество можно поставить в несколько клеточек. (2)

Свойство	Вещества
Объемная структура молекулы меняются при падении рН 7 → 3	
Объемная структура молекулы меняются при повышении рН 7 → 10	
Относительная стабильность различных конформеров молекулы практически не зависят от рН среды.	
У вещества всего один конформер	

- e) Определи количество возможных конформеров 4-гидроксифуран-2-карбоксамид, если известно, что все конформеры имеют плоскую структуру. Учитывай вращение вокруг С-О и С-Н связей. (1)

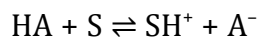


f) Продолжительность жизни конформеров 1,3-пропандиола при комнатной температуре в водном растворе составляет от пары до десятка пс (пикосекунд). Отметь одно или несколько верных утверждений. (1)

- Смесь конформеров этого вещества можно разделить хроматографически и тем самым измерить количество каждого конформера.
- Для изучения конформеров, присутствующих в разбавленном растворе, можно упарить раствор досуха и изучить конформеры в образованных кристаллах.
- Продолжительность жизни конформеров увеличивается при более низких температурах.
- Конформер с наивысшей свободной энергией Гиббса имеет самую большую продолжительность жизни.

3. Сила кислот в водных и неводных растворах (9 б)

Силу кислоты HA в растворе S описывает значение константы диссоциации кислоты K_a .



Уравнение диссоциации кислоты можно описать через изменение стандартной энергии Гиббса:

$$\Delta_{\text{diss}}G^\circ = -RT \ln K_a$$

Значения K_a и pK_a в большей степени зависят от способности растворителя сольватировать/стабилизировать ионы (и нейтральные молекулы), тем самым способствуя образованию данных ионов. Вода – высокополярный протонный растворитель, который хорошо сольватирует катионы и анионы. По сравнению с неводными растворами, в воде кислоты диссоциируют наиболее обширно. Из-за этого, так как ионные частицы находятся с правой стороны уравнения реакции диссоциации, то в водных растворах значения K_a обычно выше, чем для менее полярных неводных растворов. Эффект растворителя на значение $\Delta_{\text{diss}}G^\circ$, и тем самым также на значения K_a и pK_a , можно (упрощенно) выразить следующим образом:

$$\Delta_{\text{diss}}G^\circ(\text{HA}, \text{S}) = \Delta_{\text{diss}}G^\circ(\text{HA}, \text{газовая фаза}) + \Delta_{\text{solv}}G^\circ(\text{H}^+, \text{S}) + \Delta_{\text{solv}}G^\circ(\text{A}^-, \text{S}) - \Delta_{\text{solv}}G^\circ(\text{HA}, \text{S})$$

$\Delta_{\text{diss}}G^\circ(\text{HA}, \text{S})$ и $\Delta_{\text{diss}}G^\circ(\text{HA}, \text{газовая фаза})$ – стандартные изменения энергии Гиббса для реакции диссоциации кислоты в растворителе S и газовой фазе, соответственно. $\Delta_{\text{solv}}G^\circ(\text{X}, \text{S})$ – стандартная энергия Гиббса сольватации частицы X в растворителе S, то есть изменение энергии Гиббса при переходе частицы X из газовой фазы в среду растворителя S. Так как сольватация всегда стабилизирует соответствующие частицы, то значения $\Delta_{\text{solv}}G^\circ(\text{X}, \text{S})$ всегда отрицательные.

Диметилсульфоксид (ДМСО) $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}$ – это полярный апротонный растворитель, который широко используется в изучении кислотно-основных равновесий из-за его отличной растворяющей способности и высокой полярности. ДМСО значительно отличается от воды в своей сольватирующей способности ионов, что отражено в Таблице 1.

Частица X	$\Delta_{\text{solv}}G^\circ(\text{HA}, \text{H}_2\text{O}),$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{solv}}G^\circ(\text{HA}, \text{DMSO}),$ кДж·моль ⁻¹
H ⁺	-1105	-1124
CH ₃ COO ⁻	-325	-270
CH ₃ COOH	-28	-35

Таблица 1. Оценочные значения $\Delta_{\text{solv}}G^\circ$ для иона водорода, аниона уксусной кислоты и молекулы уксусной кислоты в растворах воды и ДМСО.

- a) pK_a уксусной кислоты в водном растворе равно 4,76. Основываясь на этих и других данных, рассчитай оценочную pK_a уксусной кислоты в растворе ДМСО. $R = 8,314 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ и $T = 298 \text{ К}$. (4)
- b) Рассмотрим 1,00 миллимолярный (мМ) раствор уксусной кислоты в воде и ДМСО. Рассчитай для каждого раствора: **i)** константу диссоциации K_a , **ii)** концентрацию ионов водорода и **iii)** степень диссоциации α (%) уксусной кислоты (т.е. какая часть молекул уксусной кислоты, находящихся в растворе, диссоциировали). (4)

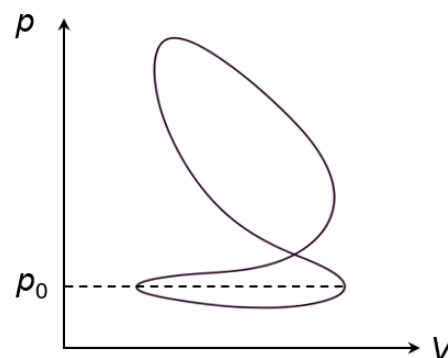
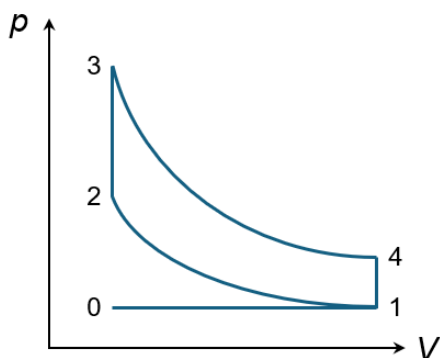
CH_3COOH	H_2O	DMSO
i) K_a		
ii) $[\text{H}^+]$		
iii) α		

- c) **i)** В каком из растворов (водном или ДМСО) уксусная кислота ведет себя в виде более сильной кислоты? **ii)** Кратко объясни. (1)

4. Цикл Отто (11 б)

В 1876 году немецкий инженер Николаус Отто изобрел четырехтактный двигатель внутреннего сгорания, который использовал в качестве топлива смесь воздуха и газов, полученных из угля. Позднее предприятие Daimler доработало двигатель таким образом, чтоб его можно было использовать в автомобилях. На сегодняшний день, бензиновые двигатели работают на том же принципе. Ниже на рисунке справа изображена диаграмма зависимости давления от объема для процесса, происходящего в двигателе. На рисунке слева изображена идеальная кривая для того же процесса. В ходе процесса $0 \rightarrow 1$ двигатель наполняется смесью воздуха и топлива. Во время $1 \rightarrow 2$ происходит сжатие газа, в пункте 2 смесь поджигается свечой зажигания. В процессе $3 \rightarrow 4$ сжатый газ давит на колбу, тем самым делая работу. В ходе $4 \rightarrow 1$ выделяется излишнее тепло, а в ходе $1 \rightarrow 0$ продукты сгорания. В случае идеального цикла, для процессов $1 \rightarrow 2$ и $3 \rightarrow 4$ не происходит теплообмена с окружающей средой и они являются обратимыми. Для решения задания может пригодиться уравнение состояния идеального газа:

$$pV = nRT, \text{ где } R = 8,314 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}.$$



а) Отметь в таблице, с какими процессами имеется дело в идеальном случае. (1,5)

	0 → 1	1 → 2	2 → 3	3 → 4	4 → 1
Изохорный					
Изобарный					
Изотермический					
Изоэнтропный					
Изоэнтальпийный					
Адиабатический					

Если свободная энергия Гиббса G характеризует количество максимальной полезной работы процесса при постоянном давлении и температуре, то свободная энергия Гельмгольца – максимальную полезную работу при постоянном объеме и температуре. Определение свободной энергии Гельмгольца:

$$F = H - TS - pV$$

б) Как изменяется во время цикла **i)** внутренняя энергия и **ii)** свободная энергия Гельмгольца? Определи **i)** ΔU и **ii)** ΔF . (1)

Для выражения зависимости между температурой, давлением и объемом (параметрами состояния) для процесса **1 → 2**, можно исходить из первого закона термодинамики.

с) Ниже приведен фрагмент одного из важных промежуточных результатов при выражении взаимной зависимости между параметрами состояния процесса **1 → 2**. Выведи это уравнение, исходя из первого закона термодинамики. На месте пунктирных линий должны быть различные переменные и постоянные. (2,5)

$$\dots \frac{\Delta V}{V} = \dots \frac{\Delta T}{T}$$

Для того, чтобы от прошлого результата был хоть какой-то толк, то надо рассматривать бесконечно малые изменения объема и температуры, и затем сложить вместе все полученные ответы. В итоге получается (на месте пунктирных линий должны быть те же самые переменные и постоянные, что в пункте с)):

$$\dots \ln \frac{V_{\text{конец}}}{V_{\text{начало}}} = \dots \ln \frac{T_{\text{конец}}}{T_{\text{начало}}}$$

Предположим, что в качестве топлива в двигателе используется смесь бутана и неопентана (изомер пентана), и топливную смесь сжимается в 10 раз. В точку **1** поступает 1 моль смеси при температуре 25 °С, в которой объемное соотношение бутана, неопентана и воздуха равно 2 : 1 : 107. Отношение удельной теплоты сгорания смеси равно $\gamma = 1,363$. Предположи, что по объему воздух состоит из смеси кислорода и азота в соотношении 1 : 4, и значения энтальпий не зависят от температуры.

д) Найди температуру (К) в пункте **2**. (1)

	$\Delta_c H_{298}$ (кДж·моль ⁻¹)	Температура кипения (°С)
Бутан	-2877	-0,5
Неопентан	-3514	9,5

	O ₂	N ₂	H ₂ O (г)	CO ₂
C_V (Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹)	21,0	20,8	29,2	41,3

- е) Рассчитай сколько энергии (кДж) выделится при сгорании 1 моля **i)** бутана и **ii)** неопентана в реакторе постоянного объема при температуре 298 К. Используй полученные результаты в дальнейших расчетах. (1,5)
- ф) Температура в точке **3** выше. Рассчитай температуру (К) в точке **3**. (3,5)

5. Чем больше колец, тем лучше

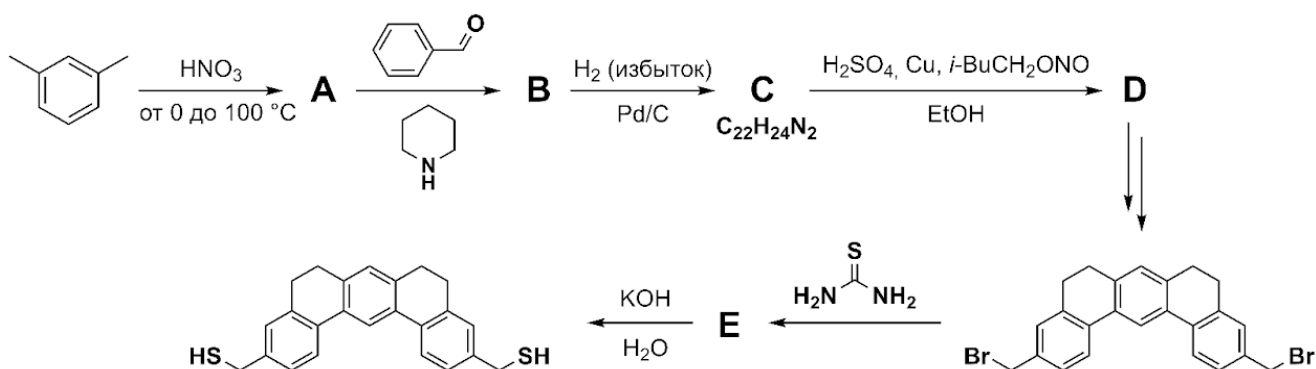
(10 б)

Выдумку структуры бензола часто приписывают Августу Кекуле. Согласно легенде, Кекуле дошел до структуры бензола в 1865 году после сна о змее, поедающей собственный хвост. На самом деле споры о точном строении этой молекулы продолжались еще десятилетия. Циклическую структуру бензола подтвердила кристаллограф Кэтлин Лонсдэйл в 1928 году, чуть более чем век после первоначального получения вещества в 1825 году Майклом Фарадеем.



Синтезированный в 1978 году полициклический ароматический углеводород **кекулен** ($C_{48}H_{24}$) получил свое имя в честь Августа Кекуле. Двухэтапный лабораторный синтез кекулена приведен на последующих схемах.

1-ая часть

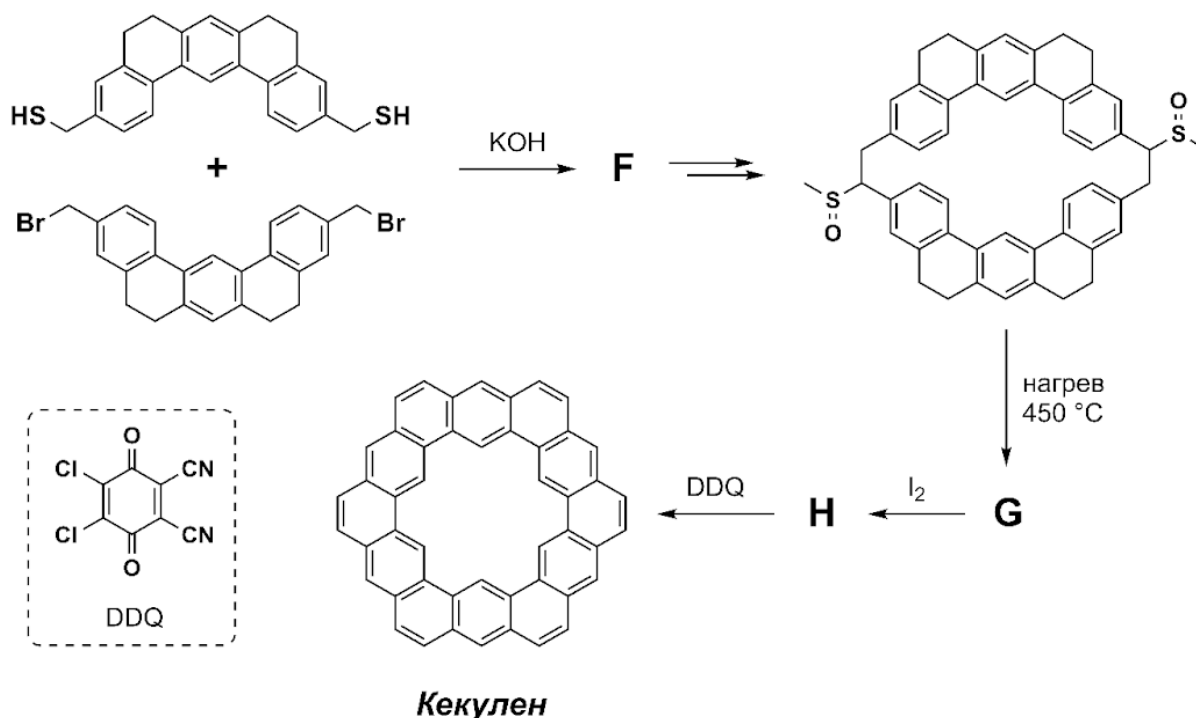


Подсказки:

- В этапе **A** → **B** пиперидин ведет себя в качестве умеренного основания.
- В этапе **C** → **D** прежде всего образуется диазониевая соль ($R-N_2^+$), после чего происходит внутримолекулярная циклизация в присутствии медного катализатора, где выделяются две молекулы N_2 .
- Последний этап – основной гидролиз.

- а) Нарисуй структурные формулы соединений **A–E**. (2,5)
- Конечные и промежуточные продукты из первой части используют для синтеза финального вещества:

2-ая часть



Подсказки:

- В первом этапе происходит реакция нуклеофильного замещения (S_N2).
- **G** – это углеводород.
- DDQ является сильным окислителем.

б) Нарисуй структурные формулы соединений **F–H**. (1,5)

Кекулен классифицируют как [12]-циркулен, где число 12 описывает сколько бензольных колец окружают многоугольник, образованный в центральной части молекулы. Вдобавок к кекулену, другими стабильными циркуленами являются [5]-, [6]- и [7]-циркулены.

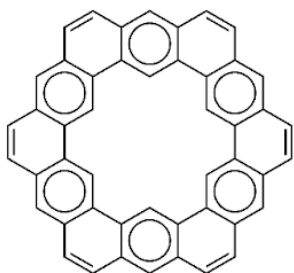
с) Нарисуй структурные формулы [5]-, [6]- и [7]-циркуленов. (1,5)

д) Учитывая структуры циркуленов из пункта **с)**, отметь, какой геометрией они обладают. (1,5)

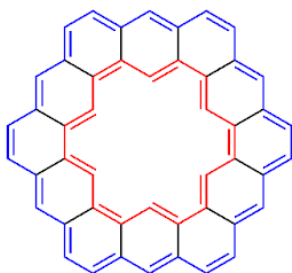
Геометрия	[5]-циркулен	[6]-циркулен	[7]-циркулен
Плоская			
Чаше- или седлоподобная			

Ароматические системы и молекулы соответствуют **правилу Хюккеля**, согласно которому их π -орбитальные системы должны содержать $4n + 2$ электронов (целое число $n = 0, 1, 2, 3, \dots$). **Антиароматические** системы же, в свою очередь, содержат $4n$ электронов. В π -орбитальной системе кекулена содержится 48 π -электронов, следовательно он должен быть антиароматичным, согласно упомянутому правилу. Однако, экспериментальным путем было подтверждено, что кекулен ведет себя как ароматическое вещество. Для описания данного явления есть два возможных объяснения и резонансных структур. В конфигурации **Клара** для молекулы кекулена, бензольные кольца и C=C двойные связи расположены попеременно. Второе объяснение – т.н. конфигурация “**аннулен-внутри-аннулена**”, которая описывает молекулу кекулена в виде двух колец: 18 π -электронное внутреннее кольцо (красное) и 30 π -электронное внешнее кольцо (синее).

конфигурация
Клара



конфигурация
"аннулен-внутри-аннулена"

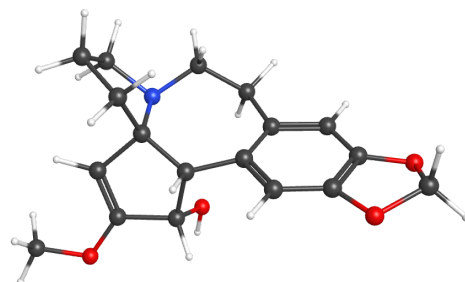


- е) Ароматичность [5]-, [6]- и [7]-циркуленов подтверждена экспериментальным путем. Для соответствующих циркуленов, нарисуй подходящие конфигурации **Клара** и/или **"аннулен-внутри-аннулена"**, которые объяснили бы их ароматичность. (3)

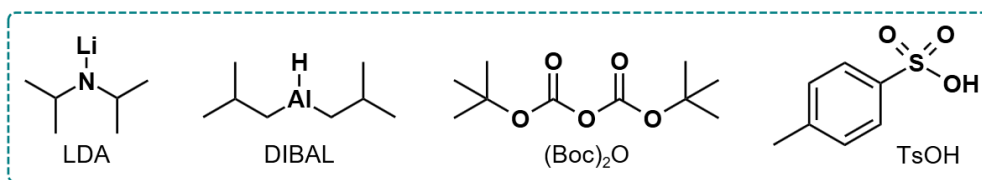
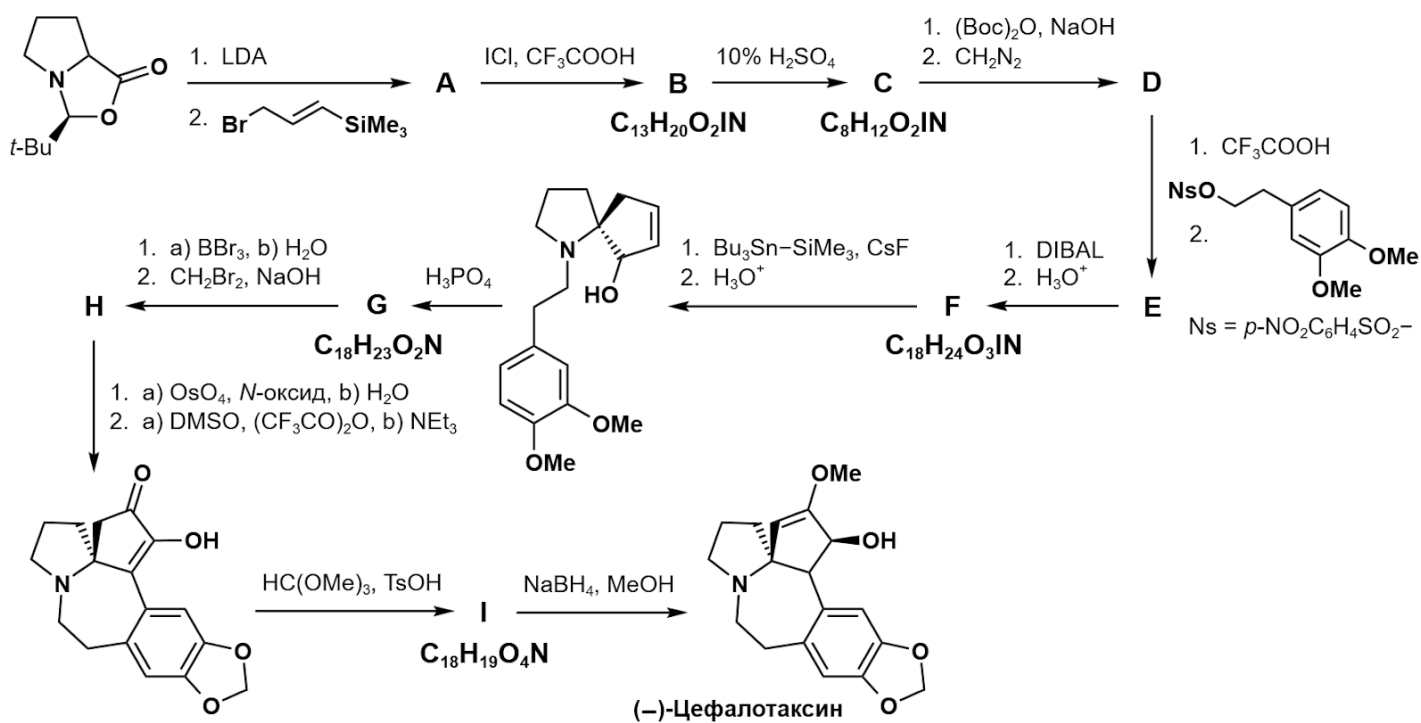
6. Синтезируем цефалотаксин!

(10 б)

Цефалотаксин – это полициклический алкалоид, структура которого содержит углеродный скелет с тетрациклическим азаспирановым мотивом. Алкалоиды цефалотоксинового типа являются биоактивными антираковыми веществами, которые подавляют синтез белка, тем самым они способствуют апоптозу или "запрограммированной" смерти раковых клеток в опухолях.



Синтез оптически активного (-)-цефалотаксина начинается с алкилирования лактонного производного аминокислоты *D*-(+)-пролина, образуя вещество **A**, которое преобразуют в винилйодид **B** реакцией электрофильного замещения. Вещество **D** получают после дальнейшего кислотнокатализируемого гидролиза, за которым следуют ввод защитной группы и метилирование (ввод метильной группы). После удаления защитной группы, снова проводится алкилирование, образуя соединение **E**, при обработке которого DIBAL-ом получают **F**. Вещество **G**, содержащее тетрациклический азаспирановый углеродный скелет, получают путем двух последовательных интрамолекулярных, т.е. внутримолекулярных, циклизаций (реакция образований цикла). При реагировании **F** с $\text{Bu}_3\text{SnSiMe}_3$, прежде всего в ходе реакции аналогичной *силилированию Стилле* образуется нуклеофильный силил (соединение кремния), из которого образуется спирт (см. рисунок) после реакции присоединения. В следующем этапе, полученный спирт участвует в *реакции алкилирования по Фридель-Крафтсу*. В ходе нескольких этапов соединение **G** преобразуют в енольный эфир **I**, восстановление которого дает желанный финальный продукт.



Подсказки:

- Кислотолабильный $(\text{Boc})_2\text{O}$ используют для защиты аминогруппы ($R\text{-Boc}$).
- CH_2N_2 (дiazометан) и $\text{HC}(\text{OMe})_3$ – реагенты для метилирования функциональных групп.
- В этапе $\text{G} \rightarrow \text{H}$ прежде всего происходит деметилирование, в ходе которого образуется катехол (1,2-дигидроксибензол).

а) Определи, какое понятие **наилучше всего** описывает роль следующих соединений в соответствующих реакциях схемы синтеза. (1)

	Электрофил	Нуклеофил	Сильное основание	Окислитель	Восстановитель
LDA					
$\text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CHSiMe}_3$					
ICl					
DIBAL					
OsO_4					

б) Нарисуй структурные формулы соединений А–I. При рисовании структурных формул обязательно указывать стереохимию химических связей. (9)