

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**Олимпиада школьников по химии и химической
технологии
«Потомки Менделеева»
2025/2026 учебный год**

Комплект решений теоретического тура

11-й класс

Контактные данные

сайт: <https://malun.kpfu.ru/mendeleev>
telegram: <https://t.me/potomkimendeleeva>
email: ammoniy.olimpiada@mail.ru
тел.: +7(843)206-54-54 (5403)

Задача 11-1 (Миронов В.А.)

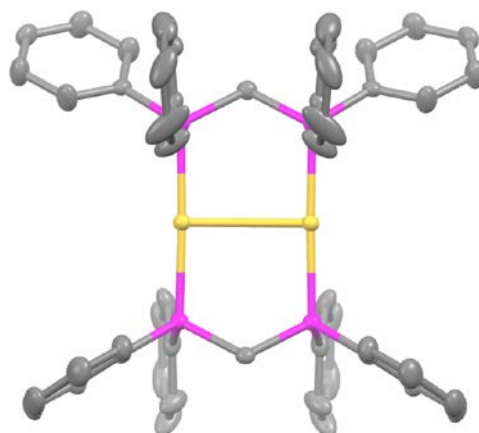
1. Для начала рассмотрим структуру соединения **Y**. В его состав входят квадратные анионные фрагменты MX_4 и катионы M' в соотношении 1:1, а также кристаллизационные молекулы воды – по 2 в расчете на формулу $\text{M}'[\text{MX}_4]$, тогда общая формула **Y** - $\text{M}'[\text{MX}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Степень окисления M - +3 (в случае если M' – катион щелочного металла) или +2 (если M' – щелочноземельный). Квадратные комплексы свойственны в первую очередь металлам 10 и 11 групп, поэтому начнем подбор состава **X** и **Y** с них. Очевидно, что вещество **X**, получаемое по данной методике – иодид металла M в более низкой степени окисления. Восстановление палладия и платины до промежуточной ненулевой степени окисления в растворе сильно затруднено, в то время как превращение $\text{M}'[\text{MX}_4] \rightarrow \text{MI}$ вполне осуществимо для металлов 11 группы. Перебирая медь, серебро и золото, найдем подходящий по массам вариант: **X** – AuI , **Y** – $\text{Na}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Уравнение реакции:



С точностью чисел, приведенных в условии, в качестве **Y** подходит и $\text{LiAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Такой ответ также засчитывается верным.

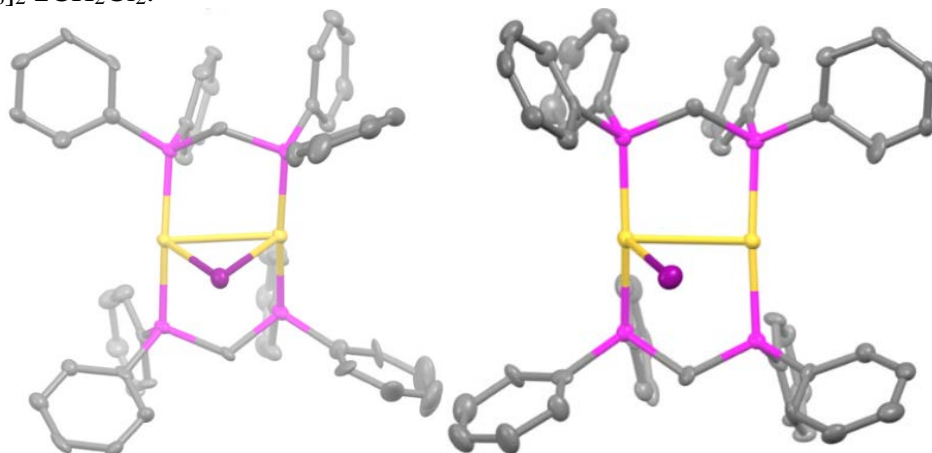
Определение **L** лучше начать с рассмотрения данных ЯМР. Наличие широкого мультиплета с очень высокой интенсивностью говорит о том, что лиганд содержит фенильные группы, причем, судя по соотношению 10:1, не менее двух. Если предположить, что **L** содержит один атом фосфора, то его молярная масса составит 192,15 г/моль, а после вычета фрагмента PPh_2 – 7 г/моль. Вычтя из этой массы 1 атом водорода, дающий триплетный сигнал, получим 6 г/моль и заметим, что формулу необходимо умножить на 2 и получить $\text{CH}_2(\text{PPh}_2)_2$ – или же dppm (бис-дифенилфосфинометан). Триплетный сигнал от метиленовых водородов же возникает из-за того, что ядра ^{31}P имеют спин $1/2$.

2. Зная массы AuI и dppm , легко определить их соотношение – в данной реакции они взаимодействуют 1 к 1. При расчете на один атом золота в соединении **I** его молярная масса составляет 812,79 г/моль, а за вычетом одного золота и dppm – 231,42. Заметим, что т.к. в реакции участвуют частицы, содержащие золото(I), то анионы AsF_6^- должны быть в соотношении 1 к 1 с фрагментом « $\text{Au}(\text{dppm})$ ». Тогда остаток массы составит 42,5 г/моль, который может приходиться либо на иод (что маловероятно, ведь в реакции использовали $\text{Ag}[\text{AsF}_6]$ для осаждения всех иодидов в виде AgI), либо на кристаллизационные молекулы дихлорметана, масса которого – 85 г/моль. Нетрудно заметить, что в таком случае упрощенная формула **I** – $[\text{Au}(\text{dppm})][\text{AsF}_6] \cdot 0,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Данные о молярной электропроводности, близкой к раствору нитрата магния, говорят о том, что **I** состоит из трех ионов – двух AsF_6^- и одного димерного катиона **K1** $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2]^{2+}$. Тогда, формула **I** - $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2][\text{AsF}_6]_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, а структура катиона **K1** –

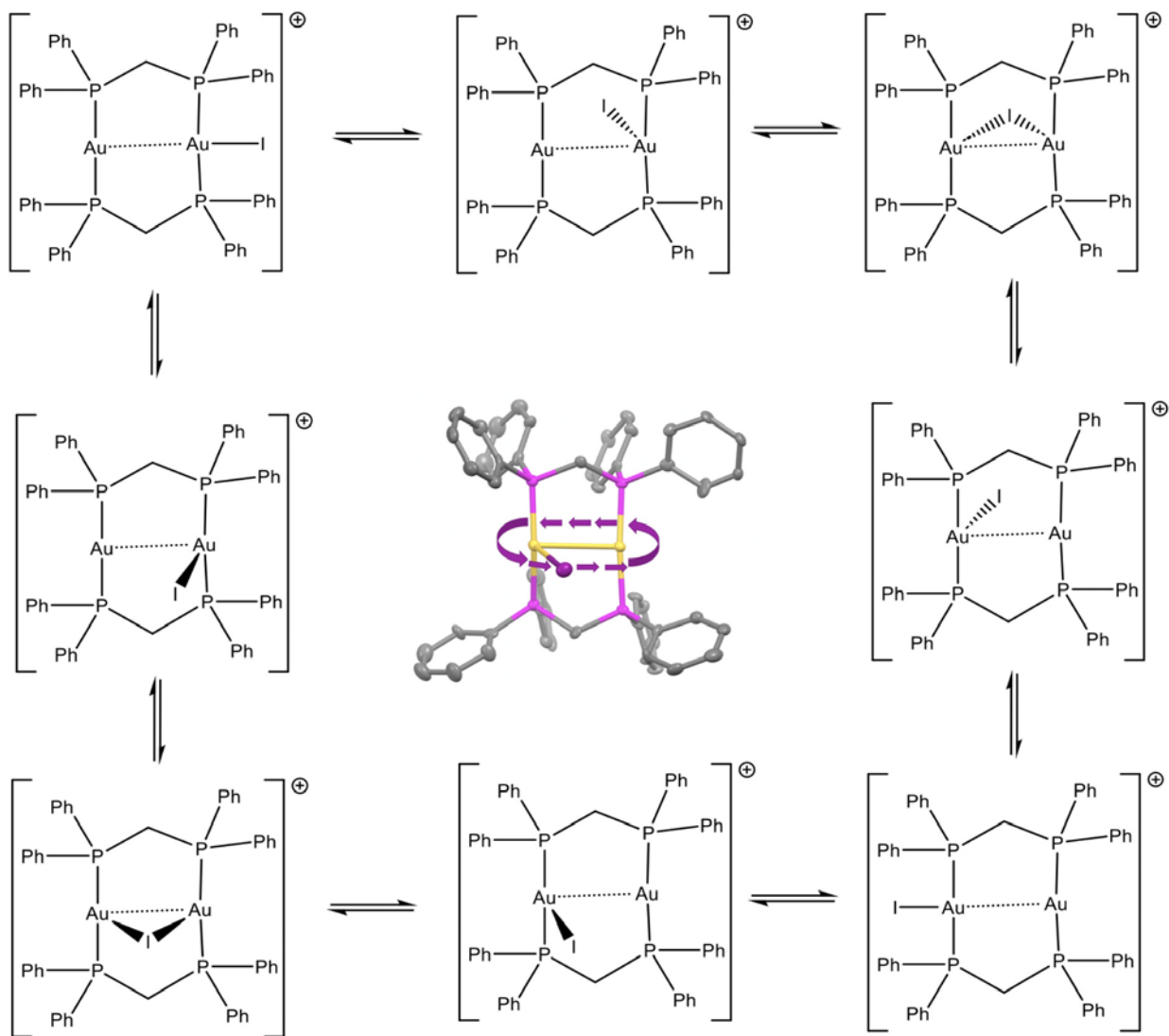


3. При исходном соотношении $\text{Au} : \text{dppm}$ 1:1 замена $\text{Ag}[\text{AsF}_6]$ на $\text{K}[\text{AsF}_6]$ говорит о том, что иодид ионы уже не обязательно будут осаждены в виде AgI , и поэтому будут присутствовать в катионах **K2** и **K3**. Исходя из $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2][\text{AsF}_6]_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, полученного ранее, заметим, что изменение массы с 1,681 на 1,617 соответствует замене одного аниона $[\text{AsF}_6]^-$ на

Г, координированный к атому золота. При этом в структуре **K₂** появляется дополнительный мостиковый лиганд – значит, иодид координируется одновременно к двум атомам золота, в то время как в структуре **K₃** – только к одному. Таким образом, **K₂** – $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2(\mu\text{-I})]^+$, **K₃** – $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2\text{I}]^+$, **II** – $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2(\mu\text{-I})][\text{AsF}_6] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, **III** – $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2(\mu\text{-I})][\text{Au}_2(\text{dppm})_2\text{I}][\text{AsF}_6]_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$.



4. Сигналы в области 4,5 ppm – сигналы протонов от метиленовой группы dppm. В случае твердого комплекса **II** в этой области будет два сигнала, т.к. если рассматривать строение катиона относительно плоскости, в которой лежат атомы золота и фосфора, один из атомов водорода будет лежать по одну сторону с иодидом, а второй – нет. Исчезновение второго сигнала в растворе говорит о некоторой суперпозиции иодида относительно этой плоскости – если он будет с равной вероятностью находится по обе стороны, то и водороды метиленовой группы станут эквивалентными. Значит, атом иода способен «вращаться» относительно пары атомов золота, чередуя концевую и мостиковую координацию:



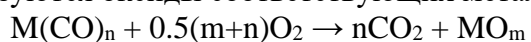
Система оценивания

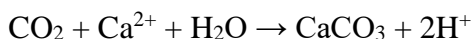
№	Содержание	Балл
1	Формулы X, Y, L Уравнение реакции	По 1 баллу 1 балл Итого 4 балла
2	I Подтверждение расчетом Строение K ₁	2 балла 1 балл 1 балл Итого 4 балла
3	II и III Обоснование Структуры K ₂ и K ₃	По 1 баллу 1 балл По 1 баллу Итого 5 балла
4	Схема процесса	2 балла

Итого 15 баллов

Решение задачи 11-2 (Фасхутдинов Р.М.)

1. Начнем с подбора и расчёта карбониллов Г, Д и Е. При сгорании карбониллов чаще всего образуются оксиды соответствующих металлов и CO₂. Напишем реакцию в общем виде:

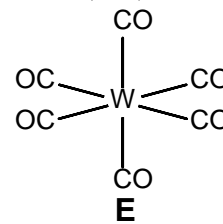
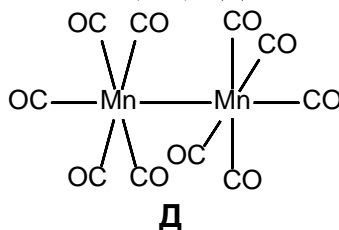
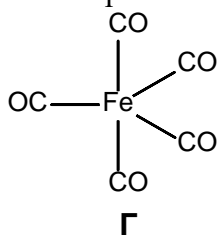




Посчитаем молярную массу металла через массу CaCO_3 и n .

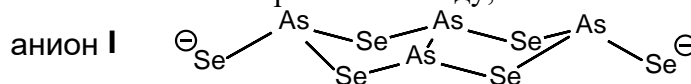
$$M = \frac{100n}{m_{\text{CaCO}_3}} - 28n$$

Тогда можно прийти к выводу, что Г – $\text{Fe}(\text{CO})_5$, Д – $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, Е – $\text{W}(\text{CO})_6$.

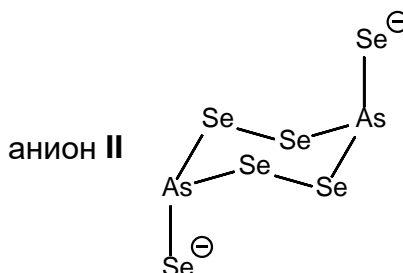


Судя по описанию анионов, можно предположить, что элементы-соседи X и Y склонны к образованию каркасных структур. Данное предположение позволяет сделать вывод, что X и Y – элементы 15-16 групп. Из массовой доли X в соединении А можно посчитать, что X – Se, Y – As, а А – As_4Se_4 .

По описанию аниона в соли I можно прийти к выводу, что анион – $\text{As}_4\text{Se}_6^{2-}$.

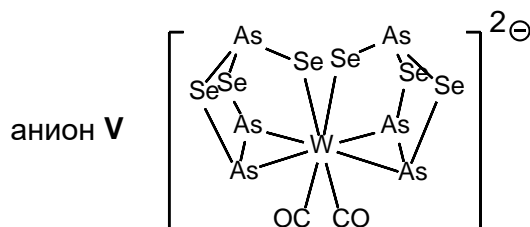


Из расчёта по массовой доле калия можно сделать вывод, что В – K_2Se_3 . По соотношению масс реагентов можно рассчитать, что реакция идет в соотношении 1:3, а из описания аниона соли II можно сделать вывод, что анион соли II – $\text{As}_2\text{Se}_6^{2-}$, значит его образование идет по реакции $\text{As}_4\text{Se}_4 + 3\text{Se}_3^{2-} \rightarrow 2\text{As}_2\text{Se}_6^{2-} + \text{Se}^{2-}$.



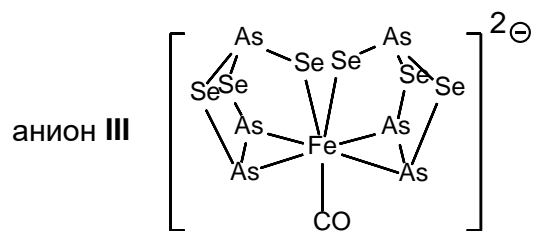
По масс-спектру бромида Б можно сделать вывод, что самый тяжелый пик соответствует органическому катиону. При фрагментации последовательно отщепляются фрагменты с массой 77 г/моль, из чего можно сделать вывод, что Б содержит фенильные фрагменты. После несложных вычислений можно прийти к выводу, что Б – PPh_4Br .

Из массовых долей мышьяка и селена в соли V можно прийти к формуле $(\text{PPh}_4)_2[\text{W}(\text{CO})_2(\text{As}_3\text{Se}_3)_2]$. Из описания можно сделать вывод, что структура аниона напоминает структуру P_4S_3 .

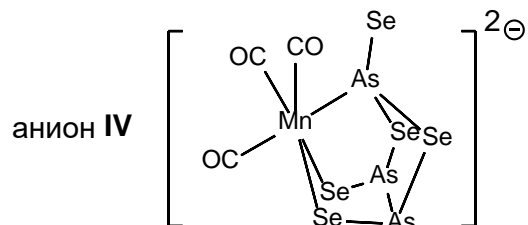


Соль III имеет формулу $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}_x(\text{CO})_y(\text{As}_3\text{Se}_3)_z] \cdot 0.5(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})$. Рассчитаем её молярную массу.

$M = \frac{2.056 \text{ KVN}_a}{2} = 1722.56 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$, отсюда соль III – $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{CO})(\text{As}_3\text{Se}_3)_2]$ (строение аналогично соли V).



Из расчета по массовым долям можно прийти к выводу, что соль IV – $(PPh_4)_2[Mn(CO)_3As_3Se_5]$. Данная структура имеет каркасный фрагмент $[(CO)_3MnAs_3Se_4]$, схожий по строению с P_4S_4 .



Итого:

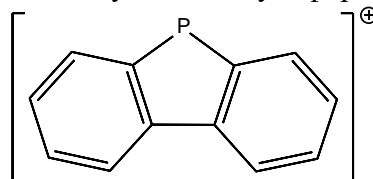
X – Se Y – As A – As_4Se_4 Б – PPh_4Br В – K_2Se_3 Г – $Fe(CO)_5$ Д – $Mn_2(CO)_{10}$

Е – $W(CO)_6$ I – $(PPh_4)_2[As_4Se_6]$ II – $(PPh_4)_2[As_2Se_6]$

III – $(PPh_4)_2[Fe(CO)(As_3Se_3)_2]$ IV – $(PPh_4)_2[Mn(CO)_3As_3Se_5]$

V – $(PPh_4)_2[W(CO)_2(As_3Se_3)_2]$

2. Пик с массой 183 г/моль соответствует катиону с формулой $[P(C_6H_4)_2]^+$.



Система оценивания

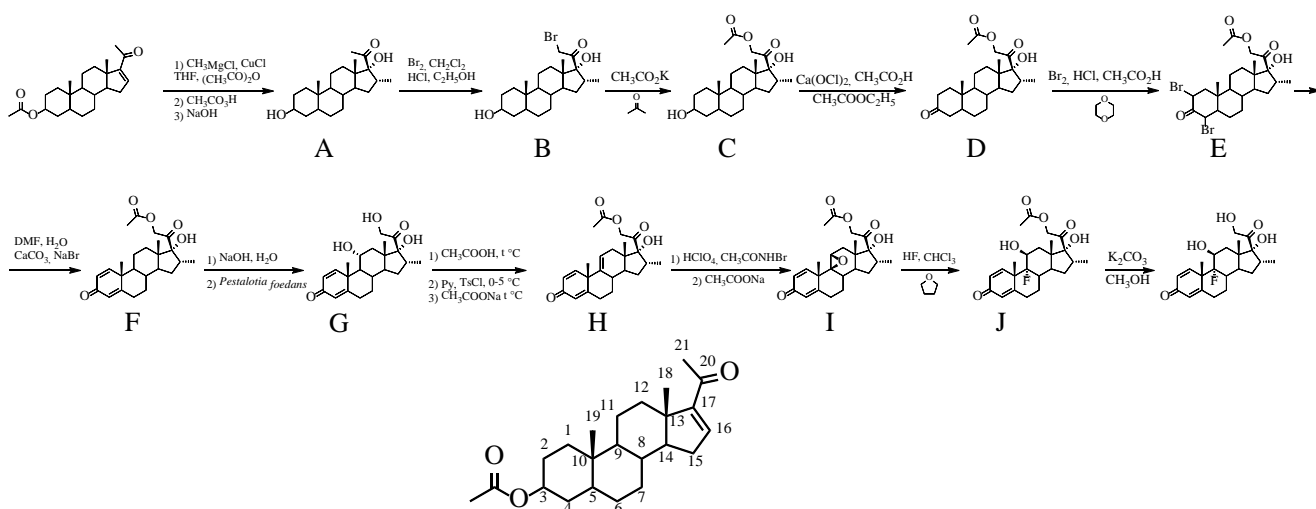
№	Содержание	Балл
1	формулы X, Y, A-E формулы I, II, III, IV, V структуры анионов	По 0.5 балла По 1 баллу По 1 баллу Итого 13 баллов
2	Формула и структура катиона	По 1 баллу Итого 2 балла

Итого 15 баллов

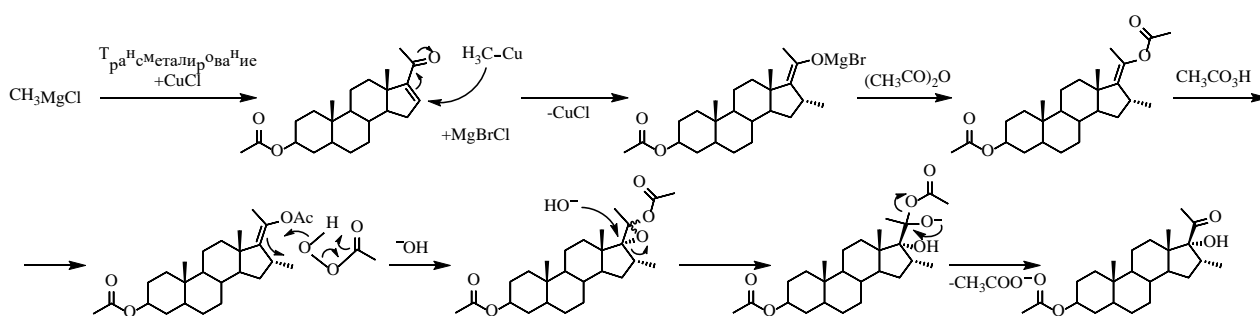
Решение задачи 11-3 (Гамиров Р.Р.)

1. Синтез начинается с 1,4-присоединения реактива Гриньяра по Михаэлю к непредельному кетону. Хотя обычно присоединение реактивы Гриньяра дают смесь продуктов 1,2- и 1,4-присоединения, использование солей одновалентной меди позволяет селективно провести сопряженное присоединение. Далее уксусный ангидрид используется для стабилизации, образующейся при присоединении реактива Гриньяра енольной формы. После чего двойная связь подвергается эпоксицированию надуксусной кислотой. На последнем этапе происходит щелочной гидролиз ацетатной группы, а также раскрытие енола с получением α -гидроксикетона А. Далее в кислой среде происходит монобромирование

терминального метила в α -положении к кетогруппе с получением продукта **B**. Далее происходит нуклеофильное замещение брома ацетатом калия с образованием продукта **C**. Продукт **D** образуется в результате окисления вторичной гидроксильной группы гипохлоритом кальция в слабокислой среде. На следующем происходит монобромирование обоих α -положений кетогруппы. О наличии именно двух атомов брома в продукте **E** можно судить по наличию двух двойных связей около кетогруппы в цикле **A** у конечного продукта. Далее происходит весьма необычное элиминирование двух НВг с использованием суспензии карбоната кальция в смеси ДМФА/вода. Использование данных условий, согласно литературным данным, способствует протеканию элиминирования по механизму E2, что уменьшает вероятность образования побочных продуктов, а также не приводит к гидролизу ацетатной группы. Однако подсказок указывающих, что гидролиз протекает именно на следующей стадии в условии задачи не приведено, поэтому если в продукте **F** помимо элиминирования указано протекание гидролиза, то за продукт можно дать половину от максимальных баллов. На следующем этапе в после щелочного гидролиза ацетатной группы, происходит введение гидроксильной группы в 11 атом углерода в присутствии грибка *Peslaltia foedans*. Для нахождения структуры соединения **G** нам необходимо воспользоваться подсказкой о всех типах гидроксильных групп в структуре соединения **G**, а также воспользоваться конечной структурой. Третичная и первичные гидроксильные группы уже находятся в структуре при 17 и 21 атомах углерода соответственно. На основании этого у нас есть всего 4 возможных варианта образования вторичной гидроксильной группы. Можем сразу отбросить оба возможных варианта при цикле **B**, и понимаем, что именно 11 атом углерода является нужным. Следующую реакцию также весьма затруднительно сделать без использования подсказки о наличии только третичной гидроксильной группы. На последнем этапе мы можем обратить внимание, что первый гидроксильный атом также находится в 21 положении. Условия последней реакции очень похожи на переэтерификацию в избытке метанола, поэтому можем предположить, что на первом этапе реакции из **G** в **H** произошла этерификация первичной гидроксильной группы. Далее произошло селективное тозилрование вторичной гидроксильной группы, третичная гидроксильная группа является стерически загруженной и гораздо хуже вступает в реакцию тозилрования. Наконец, на последнем этапе произошло дегидротозилрование в присутствии ацетата натрия с получением продукта **H**. Далее при взаимодействии перхлорной кислоты и *N*-бромацетамида образуется бромноватистая кислота, которая присоединяется к двойной связи с образованием бромгидрина, который превращается в эпоксид **I** в присутствии ацетата натрия. Далее эпоксид раскрывается плавиковой кислотой с получением дексаметазон ацетата **J**.



2. Механизм превращения:



3. Ацетат натрия не является хорошим нуклеофилом, использование ацетона в качестве растворителя позволяет сместить реакцию в сторону образования продукта С за счет плохой растворимости бромида калия в ацетоне.

4. Стериновые стероиды – строение тканей, клеточных мембран, регуляция их текучести. Биосинтез других стероидов, метаболизм.

Желчные кислоты обеспечивают растворимость холестерина в желчи и способствуют перевариванию липидов.

Стероидные гормоны играют роль регуляторов – сигнальных веществ, регулирующих обмен веществ, рост и репродуктивные функции организма.

Система оценивания

№	Содержание	Балл
1	Структуры зашифрованных веществ	По 1 баллу Итого 10 баллов за пункт
2	Механизм (с образованием эпоксида и его раскрытием)	3 балла
3	Объяснение	1 балл
4	Объяснение роли	1 балл

Итого 15 баллов

Решение задачи 11-4 (Лукаш Т.А.)

Начнем решение с соединения А, брутто-формула которого ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$) указывает на наличие в структуре циклического ненасыщенного фрагмента, которым может выступать циклопентандиен или фуран. Тогда в первом случае вещество А должно являться дигидроксициклопентадиеном, а во втором – либо дизамещенным фураном с метильным и гидроксильным заместителями, либо, в случае монозамещенного фурана – метокси- или

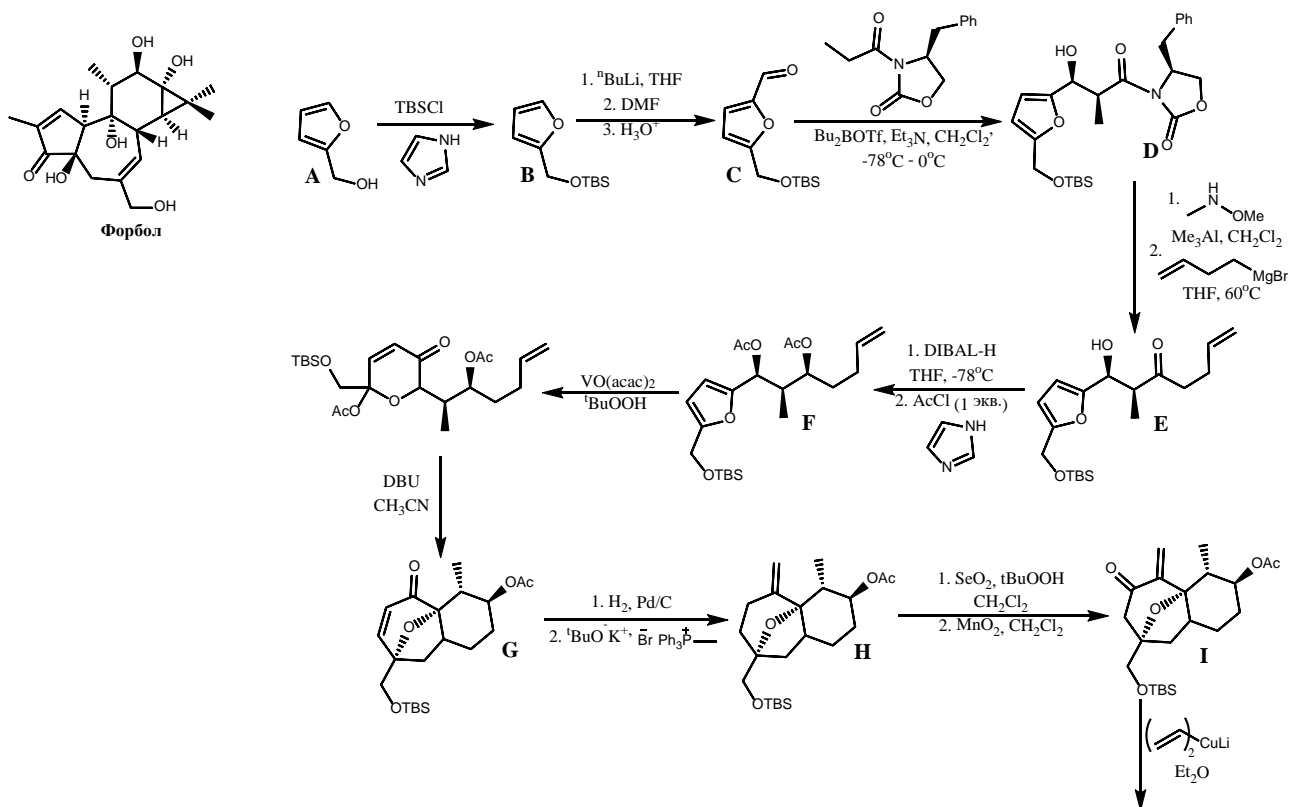
гидроксиметилфураном. Анализ последующих стадий синтеза, приводящих к образованию промежуточной открытой структуры, явно указывает на гидроксиметилфуран, поскольку в составе открытой структуры присутствует заместитель $-\text{CH}_2\text{OTBS}$. Кроме того, характер замещения открытой дигидропирановой структуры, образующейся в результате перегруппировки Ахматовича, указывает на то, что гидроксиметильный заместитель находится во втором положении фуранового цикла. Таким образом, синтез начинается с 2-гидроксиметилфурана, также известного как «фурфуриловый спирт».

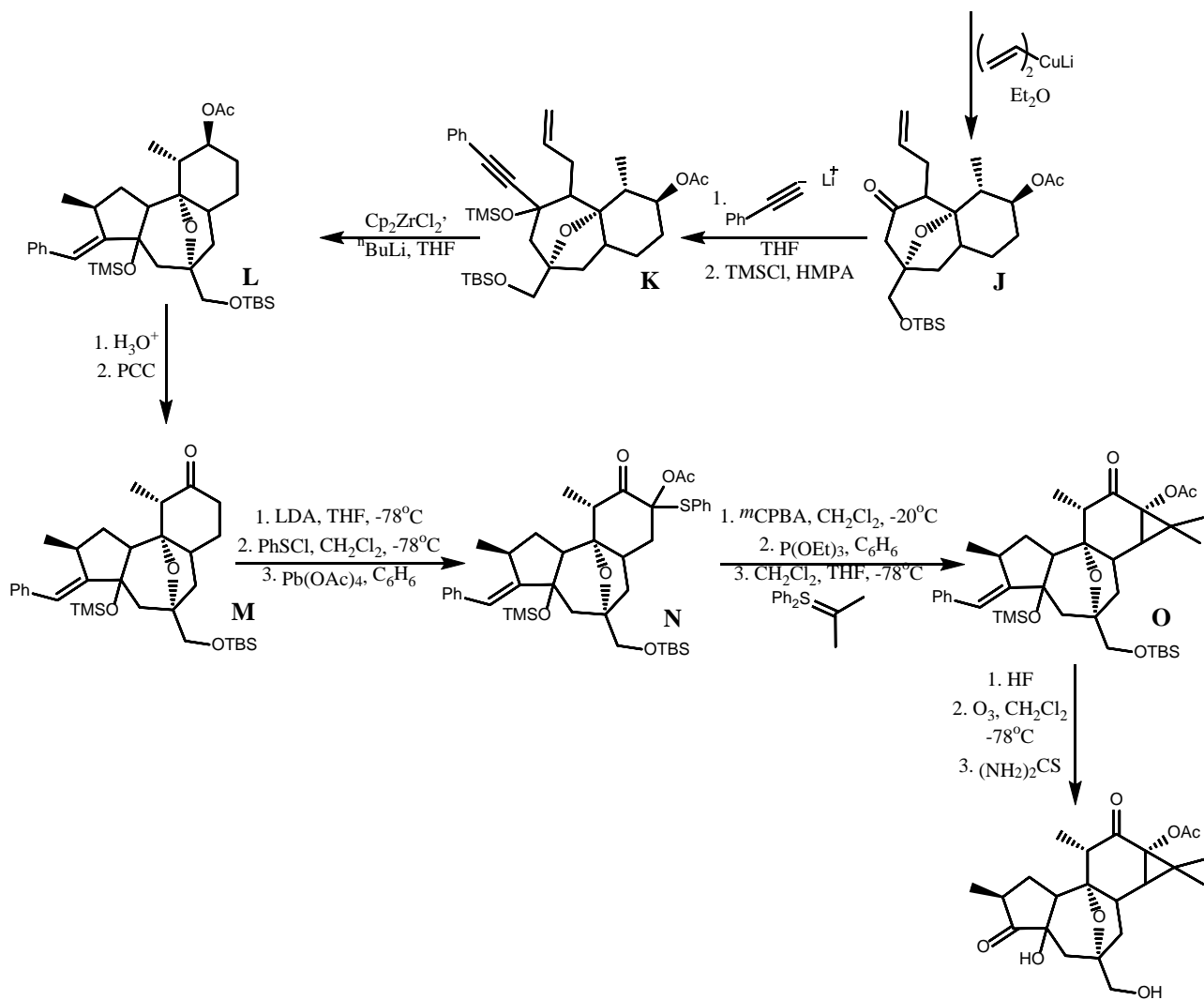
На первой стадии происходит взаимодействие гидроксильной группы А с *трет*-бутилдиметилсилилхлоридом в присутствии основания, в результате чего в молекулу вводится защитная группа. Дальнейшее литиирование фурана с последующим взаимодействием с диметилформамидом приводит к формилированию по пятому положению с образованием соединения С. На следующей стадии взаимодействие с хиральным N-пропионилоксазолидиноном в присутствии дибутилбортрифлата приводит к протеканию ассиметрической конденсации Эванса, в результате чего образуется соединение D. Продукт конденсации затем подвергается замещению оксазолидинонового фрагмента метилметоксиамином с образованием амида Вайнреба, который далее подвергается нуклеофильному замещению бутенилмагнийбромидом. На следующей стадии диизобутилалюмогидрид восстанавливает карбонильную группу вещества Е, образующаяся из которой гидроксильная группа затем подвергается ацилированию в присутствии имидазола. Выбор гидроксильной группы для защиты обосновывается, во-первых, последовательностью стадий (при необходимости введения защиты по другой гидроксильной группе логичнее было бы провести сначала защиту, а потом восстановление), а также тем, что оставшаяся гидроксильная группа на следующей стадии непосредственно участвует в фуран-дигидропирановой перегруппировке Ахматовича с последующим *in situ* ацилированием образующейся гидроксильной группы ацетилацетоном.

На следующей стадии, как указано в условии, диазобициклоундекан в результате отрыва протона активирует 1,5-диполь, который далее вступает в реакцию [5+2]-циклоприсоединения с терминальной кратной связью. Далее кратная связь «углерод-углерод» α,β -ненасыщенного карбонильного фрагмента вещества G восстанавливается водородом в присутствии гетерогенного катализатора, а карбонильная группа в условиях реакции Виттига превращается в этиленовый фрагмент. Далее диоксид кремния по реакции Райли вводит в аллильное положение гидроксильную группу, которая затем окисляется до кетогруппы под действием диоксида марганца. Далее взаимодействие I с винилкупратным реагентом приводит к 1,4-присоединению по терминальной двойной связи с образованием алилильного фрагмента в J. Затем фенилацетиленид лития вступает в реакцию присоединения по карбонильной группе с образованием гидроксила, который подвергается на второй стадии модификацией триметилсилилхлоридом. При обработке K дихлоридом цирконоцена происходит ениновая циклизация, сопровождающаяся образованием пятичленного цикла. Действие слабокислым раствором позволяет удалить из L ацетильную группу и окислить гидроксильную группу хлорхроматом пиридиния до карбонильной группы с образованием M.

На следующей стадии под действием диизопропиламида лития отщепляется протон в менее замещенном α -положении M при полученной кетогруппе, которое затем атакует по атому серы бензолсульфенилхлорида с введением тиофенольного фрагмента, после чего тетраацетат свинца вводит в то же α -положение ацетатный фрагмент. Далее действие на полученное соединение N *мета*-хлорпербензойной кислотой приводит к окислению атома

серы до сульфоксидного производного, которое затем элиминируется триэтилфосфитом. На третьем этапе кратная связь вступает в реакцию [2+1]-циклоприсоединения с генерируемым *in situ* из илида серы карбеном, в результате чего образуется вещество О. После обработки фтороводородной кислотой из О удаляются все кремниевые группы, а бензилиденовый фрагмент в условиях восстановительного озонлиза превращается в кетогруппу конечного соединения. Все описанные стадии проиллюстрированы на схеме ниже:





Система оценивания

№	Содержание	Балл
1	Структурные формулы А-О	по 1 баллу Итого 15 баллов

Итого 15 баллов

Задача 11-5 (Перов Н.В.)

1. Качественно о размере константы скорости реакции можно судить по энергии активации реакции. Чтобы выполнить условия задачи, на схеме энергии активации превращения A_2 в A_3 и обратно должны быть значительно больше, чем для реакций $A_2 \rightarrow A_1$ и $A_3 \rightarrow A_4$, как на схеме ниже (рис. 1.).

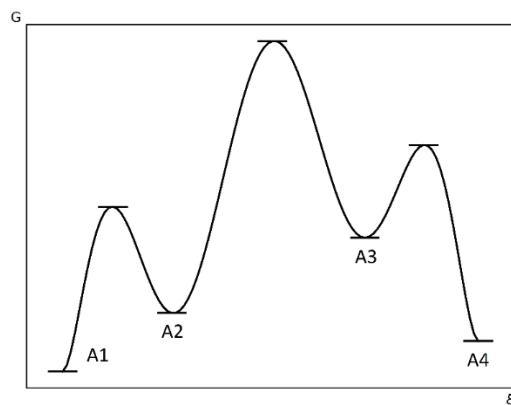
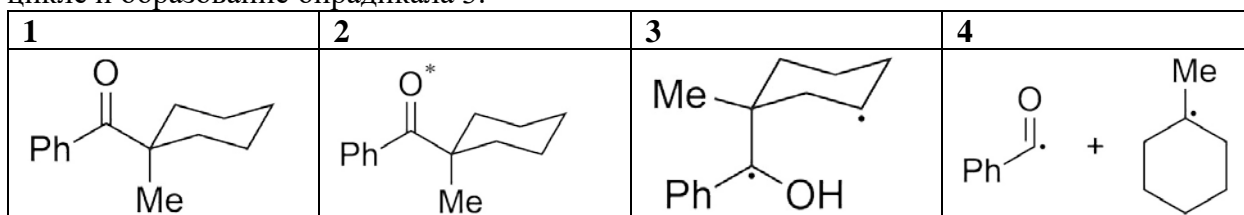


Рис. 1.

2. 1 и 2 находятся в равновесии со своими изомерами, причем равновесие устанавливается быстро. Значит, 1 и 2- другие конформации реагента и его возбужденного состояния. При образовании 4 увеличивается энтропия, а значит под этой цифрой скрывается 2 продукта. В возбужденное состояние переходит карбонильная группа, а значит и фрагментация происходит рядом с ней. При этом разрывается связь с α-атомом. При образовании 3 происходит внутримолекулярная реакция, невозможная при экваториальном положении кето-группы. Аксиальные заместители находятся рядом друг с другом, испытывают отталкивание. Благодаря этому становится возможен отрыв атома водорода в цикле и образование бирадикала 3.



3. Максимумы кривой M1-M3 соответствуют переходным состояниям реакций.

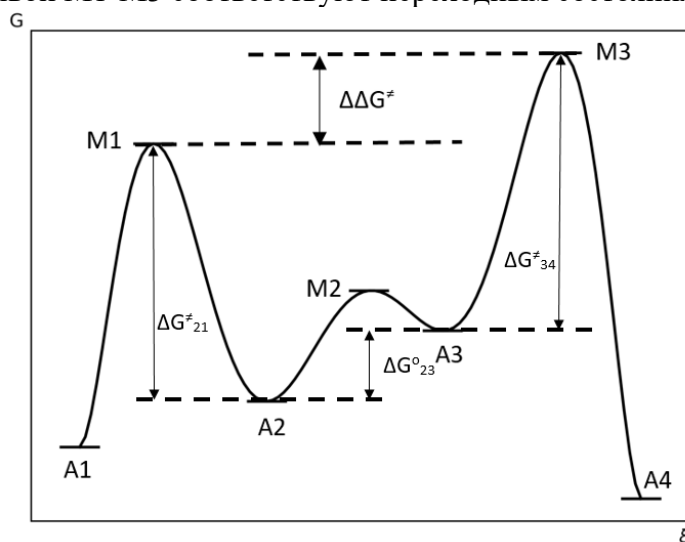


Рис. 2.

4. Конформационное равновесие обычно устанавливается довольно быстро (это необходимо для выполнения условий $k_{21}, k_{34} \ll k_{23}, k_{32}$), а для многих других типов переход одного изомера в другой происходит очень медленно или вовсе не происходит самопроизвольно.

При таком соотношении между константами скорости реакций разумно применить **квазиравновесное приближение**:

$$\frac{[A_3]}{[A_2]} = \frac{k_{23}}{k_{32}} = K;$$

$$\frac{d[A_4]}{dt} = k_{34}[A_3]; \quad \frac{d[A_1]}{dt} = k_{21}[A_2] \rightarrow \frac{d[A_4]}{d[A_1]} = \frac{k_{34}[A_3]}{k_{21}[A_2]} = \frac{k_{34}}{k_{21}} K.$$

При условии, что начальные концентрации продуктов равны 0, получаем:

$$\frac{[A_4]}{[A_1]} = \frac{k_{34}}{k_{21}} K.$$

В итоговом выражении содержится константа равновесия K , а значит соотношение продуктов зависит и от разности свободной энергии Гиббса изомеров. Это, на первый взгляд, не согласуется с вышеупомянутым в условии принципом.

5. Начнем с результата пункта 4:

$$\frac{[A_4]}{[A_1]} = \frac{k_{34}}{k_{21}} K = \frac{\frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G_{34}^\ddagger}{RT}}}{\frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G_{21}^\ddagger}{RT}}} e^{-\frac{\Delta G_{23}^0}{RT}} = e^{-\frac{-(\Delta G_{23}^0 + \Delta G_{34}^\ddagger - \Delta G_{21}^\ddagger)}{RT}}.$$

Из приведенной в пункте 3 решения диаграммы следует, что:

$$\Delta G_{23}^0 + \Delta G_{34}^\ddagger - \Delta G_{21}^\ddagger = \Delta \Delta G^\ddagger;$$

$$\frac{[A_4]}{[A_1]} = e^{-\frac{\Delta \Delta G^\ddagger}{RT}}.$$

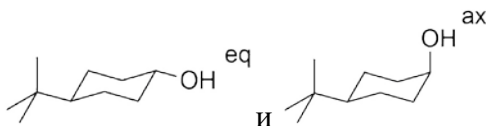
6.

$$k_{WH}([A_2] + [A_3]) = k_{21}[A_2] + k_{34}[A_3];$$

$$k_{WH} = k_{21} \frac{[A_2]}{[A_2] + [A_3]} + k_{34} \frac{[A_3]}{[A_2] + [A_3]} = k_{21} \frac{1}{K + 1} + k_{34} \frac{K}{K + 1};$$

$$k_{WH} + k_{WH}K = k_{21} + k_{34}K \rightarrow K = \frac{k_{21} - k_{WH}}{k_{WH} - k_{34}}.$$

7. Трет-бутил будет занимать экваториальное положение и «фиксировать» конформацию, не давая кольцу провернуться. Соответствующие структуры выглядят так:



Еще одно допущение – константы скорости окисления замещенных циклогексанолов (экваториального и аксиального) совпадают с таковыми для экваториальной и аксиальной конформации циклогексанола.

$$8. K = \frac{4,72 - 5,84}{5,84 - 14} = 0,137; \quad \Delta G^0 = -8,314 \times 298,15 \times \ln 0,137 = 4923 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$9. \begin{cases} 4,72 \times 10^{-3} = \frac{k_B}{h} \times 298,15 \times e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{R \times 298,15}} \\ 29,9 \times 10^{-3} = \frac{k_B}{h} \times 323,15 \times e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{R \times 323,15}} \end{cases}$$

$$\ln \frac{4,72}{29,9} = \ln \frac{298,15}{323,15} + \frac{\Delta H^\ddagger}{R} \left(\frac{1}{323,15} - \frac{1}{298,15} \right) \rightarrow \Delta H^\ddagger = 56,57 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

$$\Delta S^\ddagger = 8,314 \times \ln \left(\frac{4,72 \times 10^{-3} \times 6,626 \times 10^{-34}}{1,38 \times 10^{-23} \times 298,15 \times e^{-\frac{56570}{8,314 \times 298,15}}} \right) = -99,7 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Система оценивания

№	Содержание	Балл
1	Нарисована диаграмма, удовлетворяющая всем условиям	0.5 балла
2	Структуры 1-4	По 0.5 балла Итого 2 балла

3	Указание на переходные состояния Диаграмма перерисована с сохранением всех особенностей, все ΔG показаны правильно	0.25 балла 0.25 балла Итого 0.5 балла
4	Указание на квазиравновесное приближение и обоснование его использования Вывод соотношения концентраций продуктов Указание на кажущееся несоответствие с принципом Куртина-Гаммета с объяснением	0.25 балла 1.5 балла 0.25 балла Итого 2 балла
5	Вывод нового соотношения	2.5 балла
6	Вывод выражения для константы равновесия	2.5 балла
7	Структурные формулы производных циклогексанола Правильное дополнительное приближение	По 0.25 балла 0.5 балла Итого 1 балл
8	Расчет константы равновесия Расчет изменения энергии Гиббса реакции	1 балл 1 балл Итого 2 балла
9	Расчет энтальпии активации Расчет энтропии активации	1 балл 1 балл Итого 2 балла

Итого 15 баллов