

**ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ ПСПБГМУ ИМ.
И. П. ПАВЛОВА (2024/2025 УЧЕБНЫЙ ГОД)**

ЗАДАНИЯ ОТБОРОЧНОГО ЭТАПА

11 класс

Задача 1

Известный химик изучал в своей домашней лаборатории химические свойства золы бурых морских водорослей, которую использовали для получения селитры, необходимой, в свою очередь, для изготовления пороха. Во время очередного научного эксперимента любимый кот прыгнул с плеча хозяина, да так неудачно, что хвостом задел полку с колбами, полными реактивов. Через мгновение появился сиреневый дым, поднимающийся над лужицей пролившихся реактивов, а также выделился бесцветный газ с резким запахом. Химик тут же решил воспроизвести случайную реакцию, которая произошла при смешении серной кислоты и раствора щёлочка (водная суспензия золы бурых морских водорослей, содержащая различные соли), полученного из водорослей. Таким образом, случайно было открыт новый химический элемент **X**. Результатами случайного опыта химик поделился с коллегами, которые продолжили изучение свойств случайно полученного элемента **X**. Довольно скоро выяснилось, что спиртовые и водные растворы вещества **X** имеют уникальные антисептические и противовоспалительные свойства. Их стали использовать для обеззараживания поверхностей при различных хирургических операциях. Причём только один этот шаг позволил сократить смертность пациентов почти на 20 %. Спустя более чем 100 лет другой известный химик выделил гормон **Y** из эндокринных желёз млекопитающих, содержащий атомы, которые также входят в состав вещества **X**. Основной функцией открытого гормона является активация процессов обмена веществ. Водную суспензию золы бурых морских водорослей подвергли качественному анализу с целью определения некоторых катионов и анионов. Суспензию центрифугировали и для анализа отобрали супернатант. После действия групповых реагентов и устранения мешающих влияний получили следующие результаты:

- а) при действии реактива Несслера в щелочной среде получили красно-бурый осадок, а до этого — газ с резким запахом при действии щелочи;
- б) при действии антипирина в кислой среде получили ярко-красное окрашивание;
- в) при действии цинкуранилацетата в среде уксусной кислоты образуются жёлтые октаэдрические кристаллы, видные под микроскопом;
- г) реакция с гидротартратом натрия в присутствии ацетата натрия даёт белые кристаллы;
- д) при действии родизоната бария происходит обесцвечивание раствора и выпадение белого осадка;

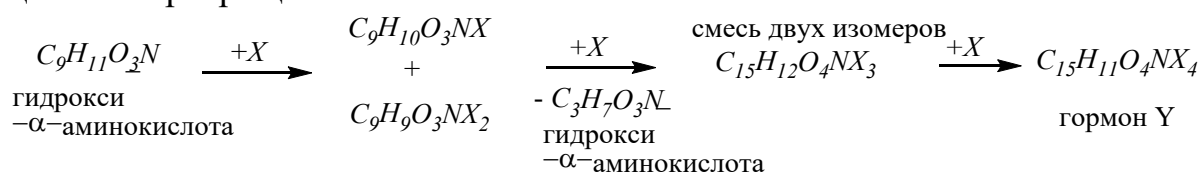
е) реакция с 8-оксихинолином в присутствии раствора аммиака даёт жёлто-зелёный кристаллический осадок.

1. Определите, какие ионы обнаружили в лаборатории по описанию результатов анализа.

2. Напишите уравнение химической реакции получения вещества X из золы бурых морских водорослей при смешении концентрированной серной кислоты и раствора щёлоча.

3. Напишите схему качественной реакции для обнаружения вещества X. Объясните происходящий визуальный эффект химической реакции.

4. В организме человека с участием ферментов и вещества X синтезируется гормон Y в несколько стадий. Напишите структурные формулы, приведённые в цепочке превращений:



Решение:

1. Качественный анализ:

А) Реактив Несслера — это селективный реагент для определения иона аммония. Также обработка солей аммония раствором щёлочи приводит к выделению газа с резким запахом, что является качественной пробой на данный ион. NH_4^+

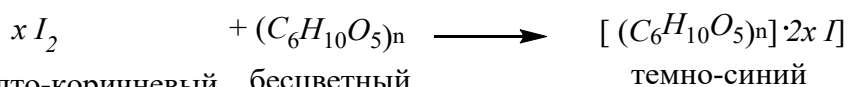
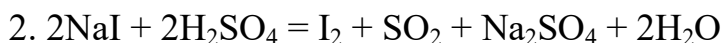
Б) Действие антипирина в кислой среде с образованием ярко-красного окрашивания — это селективная реакция на нитрат-ионы с образованием нитроантипирина. NO_3^-

В) Цинкуранилацетат в присутствии уксусной кислоты – это селективный реагент для определения ионов натрия. Na^+

Г) Реакция с гидротартратом натрия в присутствии ацетата натрия это реагент для обнаружения ионов калия. K^+

Д) Реакция с родизонатом бария – это реакция для обнаружения сульфат ионов. SO_4^{2-}

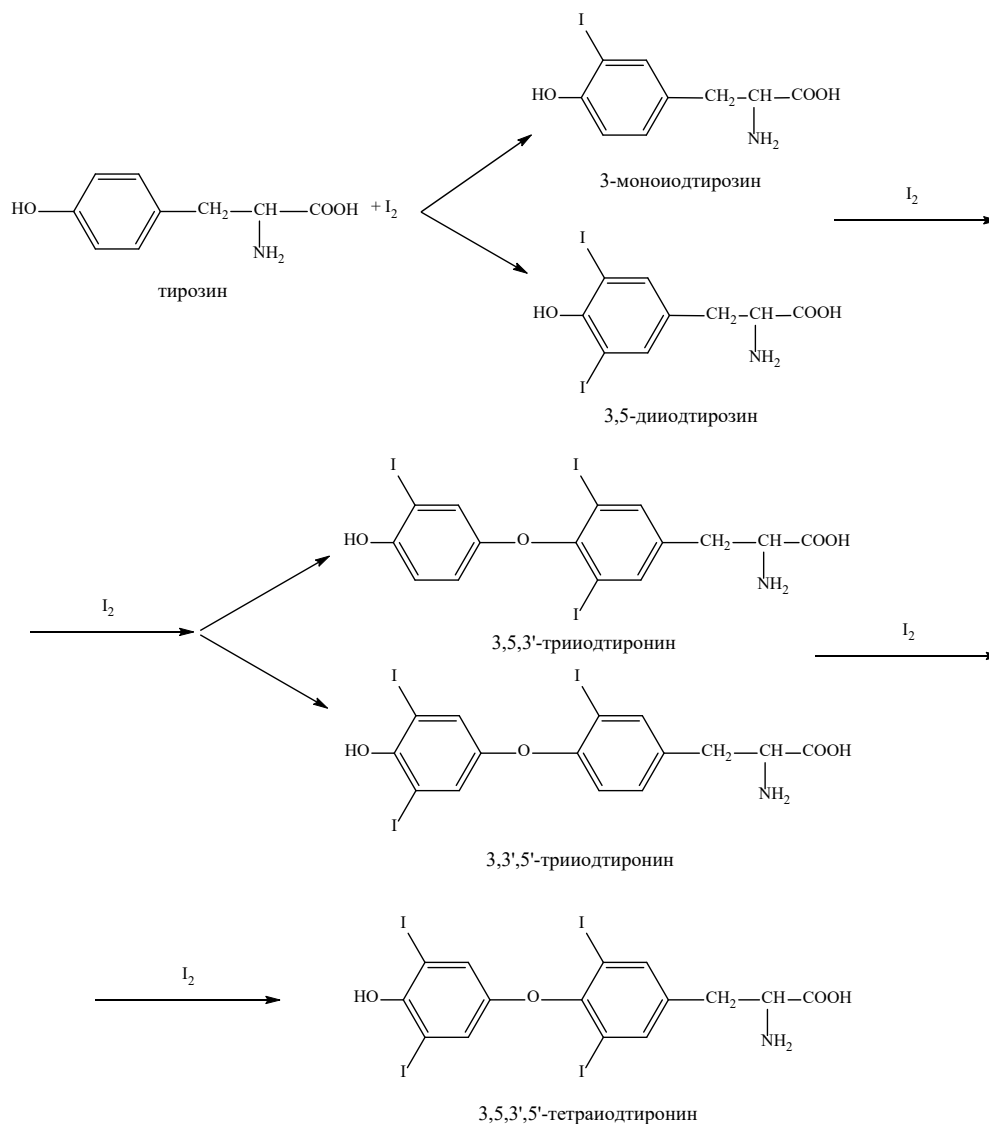
Е) Реакция с 8-оксихинолином с образованием жёлто-зелёного осадка – это реакция для обнаружения ионов магния. Mg^{2+}



Образующееся соединение является клатратом (соединением включения). Молекулы иода, попадая в канал спирали макромолекулы крахмала, испытывают значительное влияние многочисленных ОН-групп. В результате

длины связей между атомами иода изменяются, и образуется цепочка из атомов иода. В результате этих процессов изменяется окраска иода с жёлто-коричневой на синюю.

4.



Разбалловка:

1. Определение ионов из п. А–Е — по 1 баллу (всего 6 баллов).
 2. Уравнение реакции из п. 2 — 3 балла.
 3. Схема реакции из п. 3 — 3 балла; объяснение — 2 балла.
 4. Написание структурных формул — по 1 баллу (всего 6 баллов).
- Итого: 20 баллов.

Задача 2

Буферные системы являются одним из важных компонентов, которые выполняют функцию сохранения постоянства рН системы не только в живых организмах, но и в аналитической химии. К таким системам относятся гидрокарбонатная $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$, гидрофосфатная система $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$.

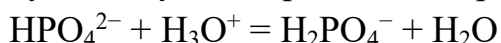
Они поддерживают постоянным рН таких систем, как плазма, слюна, почечная ткань и других. Механизм действия буферных растворов основан на том, что отдельные компоненты буферного раствора связывают ионы гидроксония или гидроксид-анионы, вводимые в раствор извне.

Рассмотрим гидрофосфатную систему $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$, которая присутствует в почках. Константы диссоциаций ортофосфорной кислоты: $K_{a1} = 7,5 \cdot 10^{-3}$, $K_{a2} = 6,3 \cdot 10^{-8}$, $K_{a3} = 1,3 \cdot 10^{-12}$.

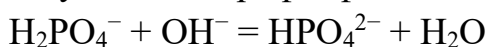
1. Напишите реакции, которые происходят при добавлении кислоты или щёлочи к данной буферной системе.
2. Определите соотношение мольных долей обеих ионных форм при рН 6,3; 7,2 и 8,0.
3. Определите, при каком из двух рН (3,6 или 10,0) мольная доля H_2PO_4^- наибольшая?
4. Определите, сколько необходимо взять $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, чтобы приготовить 0,1 моль/л буферный раствор с рН 6,5 объёмом 500 мл.
5. Используя свойства буферных растворов, определите, какой из следующих буферных растворов будет иметь большую устойчивость (по буферной ёмкости) к действию кислоты, а какой — к действию щёлочи, и обоснуйте свой ответ. Буферные растворы: $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ с рН = 6,5 и с рН = 7,9?

Решение:

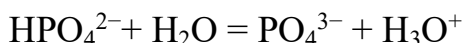
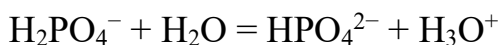
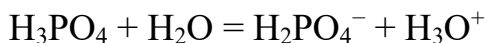
1. Для выполнения функции буферной системы сохранять рН та или иная ионные формы фосфорной кислоты будут реагировать с кислотой или щёлочью. Например, при добавлении к системе кислоты гидрофосфат-ион будет вступать в реакцию с протоном водорода для сохранения рН:



А если к системе добавить щёлочь (источник гидроксид-ионов), то в реакцию вступит дигидрофосфат-ион:



2. Рассмотрим ионные равновесия, происходящие в растворе фосфорной кислоты в зависимости от рН:



$$K_1 = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$$

$$K_2 = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

$$K_3 = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{K_1[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{K_1 K_2 [\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{K_1 K_2 K_3 [\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}$$

$$C_0(\text{H}_3\text{PO}_4) = [\text{H}_3\text{PO}_4] + \frac{K_1[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_1 K_2 [\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} + \frac{K_1 K_2 K_3 [\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}$$

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{C_0(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{1}{1 + \frac{K_1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_1 K_2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} + \frac{K_1 K_2 K_3}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}}$$

$$\alpha(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{C_0(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{K_1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \alpha_0$$

$$\alpha(\text{HPO}_4^{2-}) = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{C_0(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{K_1 K_2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \alpha_0$$

$$\text{pH} = -\lg(\text{H}^+)$$

рН раствора	Концентрация H^+ , моль/л	α_0	$\alpha(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$	$\alpha(\text{HPO}_4^{2-})$
6,3	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$5,9 \cdot 10^{-5}$	0,9	0,1
7,2	$6,3 \cdot 10^{-8}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	0,5	0,5
8,0	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	0,14	0,86

Также можно использовать уравнение Хендерсона — Хассельбаха и для второго пункта:

$6,3 = 7,2 - \lg(x / (1 - x))$; $x = 0,89$, где x — мольная доля дигидрофосфата.

3. Не прибегая к расчётам мольной доли каждой ионной формы, можно сказать, что мольная доля H_2PO_4^- наибольшая при рН 3,6, так как дигидрофосфат-ион проявляет кислотные свойства, которые выражены при рН < 7. Следовательно, ответ 3,6

4. Для приготовления буферного раствора необходимо определить соотношение $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$, используя уравнение Хендерсона — Хассельбаха:

$$\text{pH} = \text{pK} - \lg(C(\text{H}_2\text{PO}_4^-) / C(\text{HPO}_4^{2-}))$$

Равновесие между дигидрофосфат- и гидрофосфат-ионом соответствует второй ступени диссоциации ортофосфорной кислоты.

$$6,5 = 7,2 - \lg(0,5x / 0,5y)$$

$$x + y = 0,1$$

$$x = 0,1 - y$$

$$7,2 - 6,5 = \lg((0,1 - y) / y)$$

$$y = 0,0166 \text{ моль}$$

$$x = 0,0834 \text{ моль}$$

Тогда массы для безводных солей равны:

$$m(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 0,0834 \cdot 120 = 10,008 \text{ г}$$

$$m(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0,0166 \cdot 142 = 2,3572 \text{ г}$$

Массы соответствующих кристаллогидратов:

$$m(\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 156 \cdot 10,008 / 120 = 13,01 \text{ г}$$

$$m(\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 358 \cdot 2,3572 / 142 = 5,9428 \text{ г}$$

5. Буферные растворы являются более устойчивыми к действию кислоты, если pH буферного раствора больше pK и наоборот буферные растворы более устойчивы к действию щелочи, если pH буферного раствора меньше pK. Это также можно объяснить по соотношению кислотной и основной формы буферобразующих ионов. Если больше кислотной формы, то устойчивость к действию щелочи явно больше и наоборот.

pK для буферной системы $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$ составляет 7,2. Следовательно, первый буфер с pH = 6,5 будет более устойчив к действию щелочи, а второй буфер с pH = 7,9 более устойчив к действию кислоты.

Разбалловка:

1. Уравнения реакций из п.1 — по 2 балла (всего 4 балла).
2. Расчёт мольных долей из п. 2 — по 3 балла (всего 9 баллов).
3. Расчёт из п. 3 — 2 балла.
4. Расчёт из п. 4 — 3 балла.
5. Расчёт буферной ёмкости — 2 балла.

Итого: 20 баллов.

Задача 3

Полилактидная кислота или полилактид (иногда называется полимером молочной кислоты, ПМК), является универсальным коммерчески доступным биоразлагаемым термопластичным материалом, получаемым из возобновляемых источников, например, из кукурузного крахмала. Её применяют для производства шовного материала, используемого при хирургических операциях, ортопедических фиксирующих устройств и т. п. В настоящее время эффект от введения препаратов на основе полилактидной кислоты с успехом используется в том числе в косметологии и эстетической медицине.



1. Кукурузу можно заменить другими источниками крахмала: назовите два.
2. Как называется коллоидный раствор крахмала?
3. Вещество **A** является продуктом гидролиза крахмала. Укажите формулу вещества **A**. При сгорании 36 г вещества **A** образовалось 52,8 г оксида углерода и 21,6 г воды. Относительная плотность по водороду равна 90. Выведите молекулярную формулу углеводорода. К какому классу органических веществ оно принадлежит?
4. **A** может подвергаться распаду по анаэробному (бескислородному) пути, приводящему к образованию вещества **B**, которое содержит 40 % углерода и 53,33 % кислорода. Определите вещество **B**.
5. В свою очередь **B** может образовать циклический лактид **C** (в кислой среде). Приведите формулу вещества **C**. Предположите, каким может быть продукт поликонденсации вещества **C**.

Решение:

1. Рис, пшеница.
2. Клейстер.
3. **A** — глюкоза; класс углеводов. Найдём массу С, Н, О, входящих в состав органического соединения. Для этого составим пропорцию:
(1 моль) 44 г CO_2 содержит 12 г С
52,8 г CO_2 содержит x г С
 $x = 52,8 \cdot 12 / 44 = 14,4$
18 г H_2O содержит 2 г Н
21,6 г H_2O содержит x г Н
 $x = 21,6 \cdot 2 / 18 = 2,4$
 $m(\text{O}) = 36 \text{ г} - (2,4 \text{ г} + 14,4 \text{ г}) = 19,2 \text{ г}$
находим мольные отношения:

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = 14,4 \text{ г} / (12 \text{ г/моль}) : 2,4 \text{ г} / (1 \text{ г/моль}) : 9,2 \text{ г} / (16 \text{ г/моль}) = 1,2:2,4:1,2=1:2:1 (x:y:z)$$

составляем уравнение

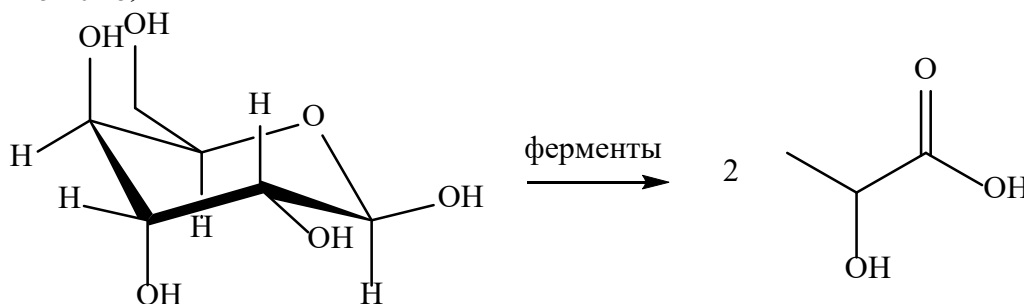
$$12x + 2x + 16x = 180$$

$$30x = 180$$

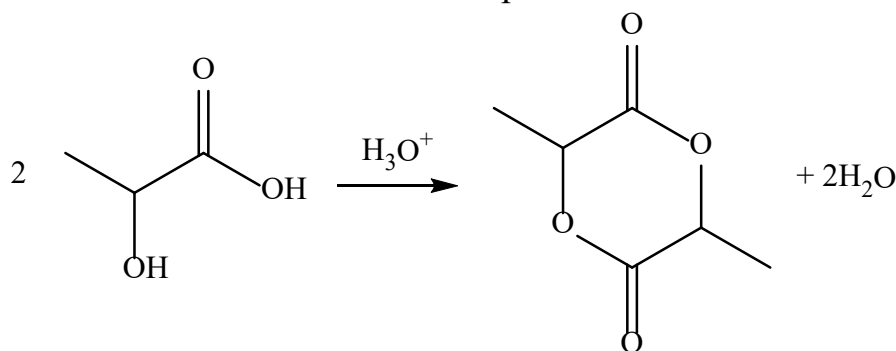
$$x = 6$$



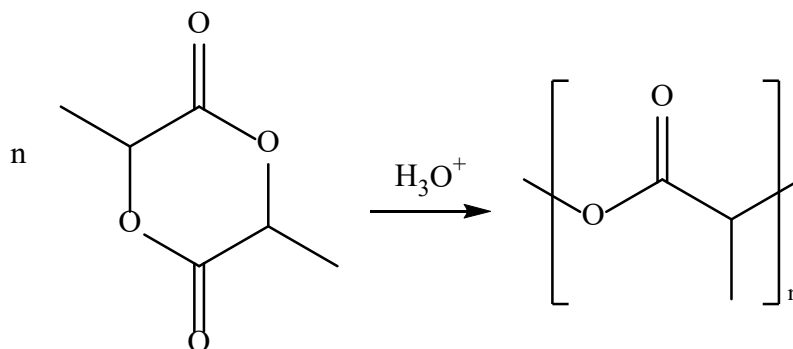
4. **В** — $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, молочная кислота.



5. Образование циклического лактида **С** происходит по схеме:



Продукт поликонденсации вещества **С**:



Разбалловка:

1. Указание веществ из п. 1 — по 0,5 балла (всего 1 балл).

2. Решение п. 2 — 1 балл.

3. Указание веществ **А–С** — по 1 баллу (всего 3 балла), расчёт из п. 3 — 12 баллов.

4. Написание уравнения из п. 4 — 1 балл.

5. Написание уравнений из п. 5 — по 1 баллу (всего 2 балла).

Итого: 20 баллов.

Задача 4

Вещество **Г** в растворе проявляет высокую активность в отношении бактерий, вирусов, грибов и простейших, поэтому широко применяется в медицинских учреждениях. Исторически, получение вещества **Г** и ему подобных связано с пригородом Парижа **Ж** и одним французом **Л**.

В пригороде Парижа **Ж** во второй половине 18 века было построено предприятие, которое производило аналог вещества **Г**, используя пропускание недавно открытого **К**. Шееле простого газообразного вещества **Ш** через раствор поташа (реакция 1). Эта смесь стала очень популярной в качестве отбеливающего вещества. Однако, через 30 лет французский фармацевт **Л** заменил поташ на раствор более дешевого вещества **К** ($w(O) = 40\%$) (реакция 2), получив раствор вещества **Г**, который широко использовался для отбеливания и дезинфекции. Особо стоит отметить использование **Г** в водоочистке, ведь благодаря нему особенно в развивающихся странах удалось добиться остановки распространения таких заболеваний, как холера, брюшной тиф, дизентерия и другие.

1. Определите вещества **Г**, **Ш**, **К**. Напишите уравнения реакций 1 и 2. Расшифруйте значения **Ж** и **Л**.

Вещество **Г** в растворе диссоциирует на ионы, которые, подвергаясь гидролизу, образуют кислоту **Х** с $pK_a = 7,54$.

2. Найдите pH 2,5 % раствора **Г** с плотностью 1016 г/л.

По ГОСТу массовую концентрацию активного **Ш** в г/л вычисляют с помощью титрования. 10 мл водного раствора **Г** переносят пипеткой в мерную колбу на 250 мл, доводят объем раствора водой до метки и перемешивают. 10 мл полученного разбавленного раствора переносят пипеткой в коническую колбу, прибавляют 10 мл 10 % раствора иодистого калия, перемешивают, прибавляют 20 мл 20 % раствора серной кислоты, вновь перемешивают, закрывают колбу пробкой и помещают в темное место. Через 5 минут титруют выделившийся иод раствором серноватисто-кислого натрия (концентрация 0,1 М) до светло-жёлтой окраски раствора, затем добавляют 2–3 мл раствора крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания раствора.

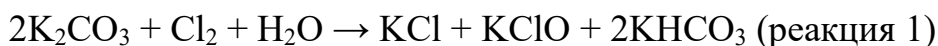
3. Проведя титрование по ГОСТу одного промышленно выпускаемого вещества, в лаборатории пошло на титрование в среднем 19,1 мл серноватисто-кислого натрия. Определите массовую концентрацию активного **Ш**, если её можно найти по формуле

$$X = c(\Gamma) \cdot M_r(\text{Ш})$$

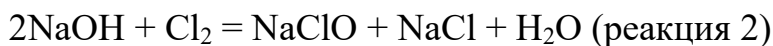
Решение:

1. В тексте достаточно много подсказок, включая сами буквы. Из описания можно сделать вывод, что **Г** — сильный окислитель (используется для

отбеливания и дезинфекции). Начнём с реакции 1: поташ K_2CO_3 реагирует с простым газообразным веществом, открытым во второй половине XVIII века, это может быть водород, азот, кислород, хлор (благородные газы и фтор открыты сильно позднее). Из этих газов реагировать с поташом будет только хлор. Значит, **Ш** — хлор (по фамилии **Шееле**, чтобы сильно не подсказывать буквой **Х**). Можно было дойти до хлора и просто по знанию открытия хлора К. Шееле.



Из полученных веществ сильный окислитель — это гипохлорит калия, а **Г** — его аналог, видимо, гипохлорит. Можно рассчитать вещество **К**: $16 / 0,4 - 16 = 24$ г/моль на 1 кислород. Это может быть MgO , $NaOH$, TiO_2 , но оксиды магния и титана не растворы, лучше всего подходит гидроксид натрия. **К** — $NaOH$ (**Каустик**).



Таким образом, **Г** — $NaClO$ (Гипохлорит натрия).

Ж — **Жавель** (жавелевая вода)

Л — **Лабаррак** (лабарракова вода)

2. Найдём концентрацию гипохлорита натрия, например, 1 л раствора, будет иметь массу 1016 г, тогда масса $NaClO = 25,4$ г, $n(NaClO) = 0,341$ моль, значит, и молярная концентрация 0,341 М.



$$K_r = [HClO] \cdot [OH^-] / [ClO^-]$$



$$K_a = [H^+] \cdot [ClO^-] / [HClO] = K_w \cdot [ClO^-] / ([HClO] \cdot [OH^-]) = K_w / K_r$$

$$K_r = K_w / K_a = 10^{-14} / 10^{-7,54} = 10^{-6,46}$$

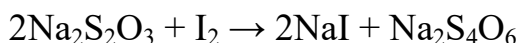
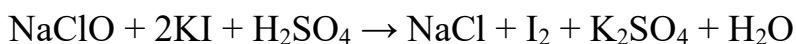
Пусть в 1 л раствора отреагировало x моль ClO^- , тогда в результате гидролиза получилось x моль $HClO$ и OH^- .

$$x \cdot x / (0,341 - x) = 10^{-6,46}$$

$$x = 3,4 \cdot 10^{-4}$$

$$pOH = -\lg(3,4 \cdot 10^{-4}) = 3,47; pH = 14 - pOH = 10,53$$

3. По логике иодометрического титрования взят избыток иодида калия, чтобы оттитровать иод, окисленный гипохлоритом.



Из уравнений видно, что на 1 моль гипохлорита необходимо 2 моль тиосульфата.

$$n(NaClO) = 0,5n(Na_2S_2O_3) = 0,5 \cdot 19,1 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 9,55 \cdot 10^{-4}$$

$$c(NaClO \text{ разб.}) = 9,55 \cdot 10^{-4} / 0,01 = 0,0955 \text{ М}$$

Раствор первоначально разбавили в 25 раз, поэтому:

$$c(\text{NaClO конц.}) = 0,0955 \cdot 25 = 2,39 \text{ М}$$

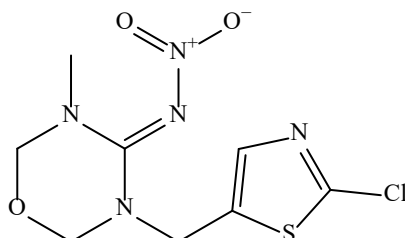
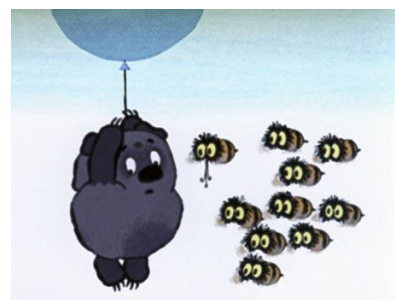
$$X = 2,39 \cdot 71 = 169,7 \text{ г/л.}$$

Разбалловка:

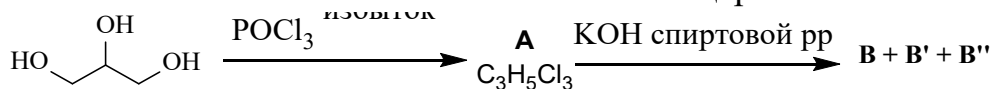
1. Г, Ш, К по 1 баллу, каждое уравнение по 1 баллу. Л и Ж по 1 баллу. $7 \cdot 1 = 7$
 2. Расчёт молярной концентрации NaClO — 1 балл, расчёт pH 4 балла. $1 + 4 = 5$
 3. Уравнения иодометрии по 1 баллу, расчёт концентрации NaClO — 4 балла, концентрации активного хлора — 2 балла. $1 \cdot 2 + 4 + 2 = 8$
- Итого: 20 баллов.

Задача 5

Тиаметоксам — инсектицид системного и контактно-кишечного действия с трансламинарной активностью, подавляет колюще-сосущих и грызущих насекомых-сельскохозяйственных вредителей, однако от использования тиаметоксама есть ряд негативных эффектов. Один из них — высокая токсичность для пчёл. Гибель пчёл возникает во время сбора пыльцы, поэтому чтобы минимизировать риск отравления, обработка полей должна происходить в вечернее время, после захода солнца.

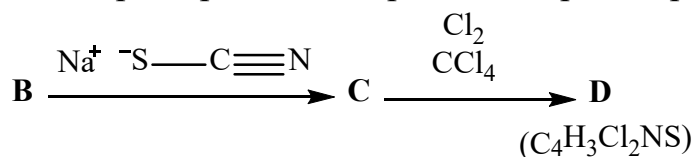


Для синтеза тиаметоксама можно использовать глицерин. Схема синтеза:



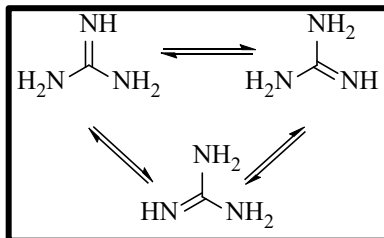
При превращении А в В также могут образовываться два других побочных продукта (В' и В''). В, В' и В'' являются изомерами, причём В' и В'' являются геометрическими изомерами. В'' образуется гораздо меньше, чем В'.

В реагирует с тиоцианатом натрия (NaSCN) с образованием С, который может быть преобразован в D при обработке хлором и четырёххлористым углеродом.

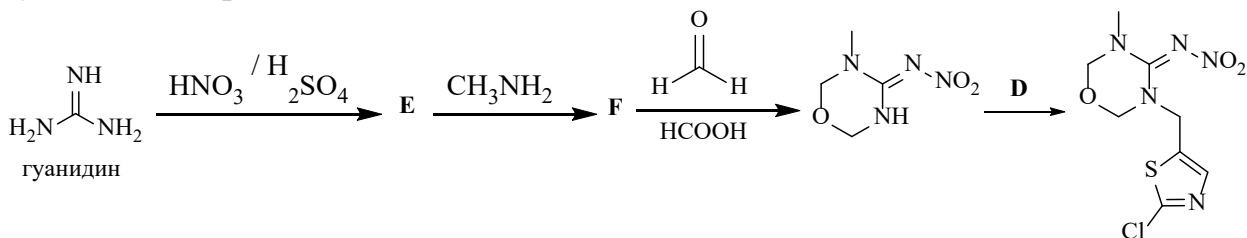


Оставшаяся часть синтеза начинается с гуанидина. Гуанидин существует как один из трёх эквивалентных таутомеров, которые все находятся в динамическом равновесии друг с другом. Таутомеры — это изомеры, которые отличаются только положением атомов водорода и двойными связями.

Таутомерные формы гуанидина:

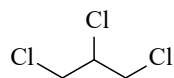


Соединение **D** представляет собой пятичленный гетероцикл с формулой $C_4H_3Cl_2NS$, который в свою очередь реагирует с молекулой, полученной из гуанидина в три стадии по схеме:



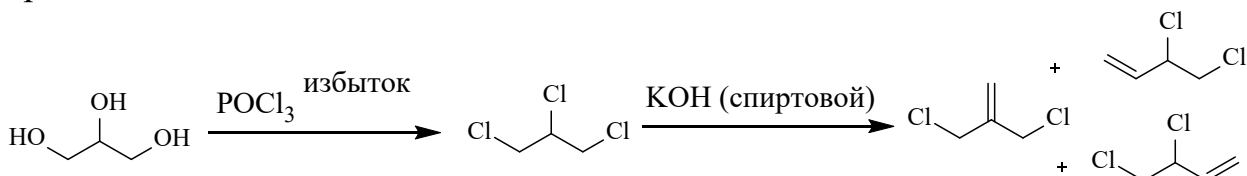
Предположите какие формулы имеют соединения **A**, **B**, **B'**, **B''**, **C–F**, а также таутомерные формы полученного тиаметоксама.

Решение:

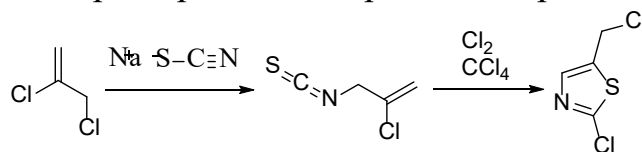


Молекула, соответствующая букве **A**:

В избытке спиртового раствора щелочи образуется молекула **B** и её производные:



B реагирует с тиоцианатом натрия ($NaSCN$) с образованием **C**, который может быть преобразован в **D** при обработке хлором и четырёххлористым углеродом.



Получение **E** и **F**:

