

Министерство науки и высшего образования РФ  
ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»  
Химический институт им. А.М. Бутлерова

**МЕЖРЕГИОНАЛЬНАЯ ПРЕДМЕТНАЯ ОЛИМПИАДА  
КАЗАНСКОГО ФЕДЕРАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА  
ПО ПРЕДМЕТУ «ХИМИЯ»**

**Очный тур**

**2024-2025 учебный год**

**Решения заданий для 10 и 11 классов**

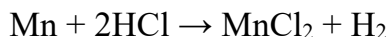
Казань – 2025

## 10 класс

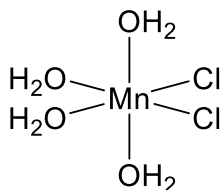
### Задача 1. Таинственные комплексы

#### Решение

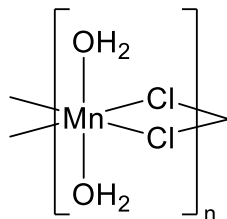
1. Очевидно, **A** –  $\text{MnCl}_2$ . Уравнение реакции:



В октаэдрической молекуле КЧ Mn должно быть равно 6. Поскольку молекулы нейтральны, 2 позиции занимают хлорид-ионы. Значит, ещё 4 позиции – молекулы воды. Значит, **A**<sub>1</sub> –  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Структурная формула:



По описанию структуры, **A**<sub>2</sub> имеет следующее строение:



Видно, что формула **A**<sub>2</sub> –  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

2. Выделение хлора и образование хлорида марганца характерно для окисления соляной кислоты оксидами марганца в высших степенях окисления. Наличие двух типов атомов марганца в соседних степенях окисления соответствует смешанному оксиду  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  – это **Б**. В природе он встречается в виде минерала **гаусманита**.

Уравнение реакции:



3.  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  содержит марганец +2 (с электронной конфигурацией  $3d^5$ ) и марганец +3 (с конфигурацией  $3d^4$ ).

4. Соотношение С:Н в составе **В** равно:

$$\text{C} : \text{H} = \frac{47.39}{12.011} : \frac{3.09}{1.008} = 3.946 : 3.065 = 1.287 : 1 = 9 : 7$$

С учетом того, что лиганд имеет формулу  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_6$  ( $M = 312.34$ ), вероятно, формульная единица **В** содержит 18 атомов углерода, и молярная масса **В** составляет:

$$M = 18 \cdot 12.011 / 0.4739 = 456.21 \text{ г/моль.}$$

За вычетом  $C_{18}H_{12}N_6$ , 1 атома марганца и 2 атомов хлора остается 18 г/моль, что соответствует 1 молекуле воды. **В** –  $Mn(L)Cl_2 \cdot H_2O$ .

Расчет соотношения С:Н для **Г** и **Д** дает 19:16 и 1:1, соответственно. Видимо, **Г** содержит 1 лиганд и 1 молекулу метанола (что в сумме соответствует 19 атомам углерода и 16 атомам водорода), а **Д** содержит 1 молекулу лиганда и 2 молекулы метанола (что соответствует 20 атомам углерода и 20 атомам водорода). Молярные массы **Г** и **Д** в расчете на 19 и 20 атомов углерода, соответственно, составляют 523.30 г/моль и 555.42 г/моль. За вычетом указанного числа молярных масс лиганда и сольватных молекул метанола в обоих случаях остается 179 г/моль, что соответствует молярной массе  $Mn(NO_3)_2$ , то есть **Г** –  $Mn(L)(NO_3)_2 \cdot CH_3OH$ , **Д** –  $Mn(L)(NO_3)_2 \cdot 2CH_3OH$ .

Общую формулу **Е** можно записать в виде  $Mn_x(CH_3COO)_{2x}(L)_y$ . Тогда массовая доля углерода позволяет найти связь между  $x$  и  $y$ .

$$\frac{(2 \cdot 2x + 18y) \cdot 12.011}{312.34y + 54.94x + 59.04 \cdot 2x} = 0.5041$$

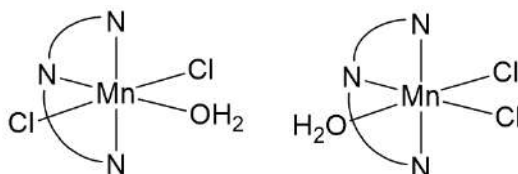
$$48.044x + 216.198y = 157.45y + 87.22x$$

$$58.748y = 39.176x$$

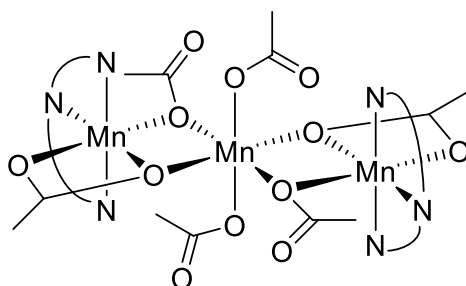
$$1.5y = x.$$

То есть атомов марганца – в 1.5 раза больше, чем молекул лиганда, значит, формула **Е** –  $Mn_3(CH_3COO)_6(L)_2$ .

5. Атомы хлора могут располагаться либо в цис-, либо в транс-положениях друг по отношению к другу:



6. Структура комплекса **Е**:



**Система оценивания:**

1. Уравнение реакции – 1 балл. Формулы  $A_1$ ,  $A_2$  – по 1 баллу. Структуры – по 1 баллу. Всего 5 баллов.

2. Формула **Б** – 1 балл. Название – 1 балл. Уравнение реакции – 1 балл. Всего 3 балла.

3. 2 электронные конфигурации – по 1 баллу. Всего 2 балла.

4. Формулы В, Г, Д, Е – по 2 балла. Всего 8 баллов.

5. Структуры 2 изомеров В – по 2 балла. Каждый лишний изомер – минус 1 балл. Всего – от 0 до 4 баллов.

6. Структура Е, удовлетворяющая условию – 3 балла.

## Задача 2. Загадочные вещества

### Решение

1. Определим состав смеси газов с молярной массой 31 г/моль. Под эту массу подходит, например –  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в соотношении 1:1. Предположив, что смесь – углекислый газ и вода, можно понять, что **Y** – карбонат, а **Z** – оксид. Зная массы **Y** и **Z**, можно определить потерю массы в результате разложения карбоната, а затем – установить формулы веществ. При соотношении углекислого газа к карбонату 1:1 масса катионов равняется 13,89 г/моль, что соответствует двум атомам лития. Следовательно, **Y** –  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , **Z** –  $\text{Li}_2\text{O}$ . Оксид лития на воздухе может превращаться в карбонат и в гидроксид  $\text{LiOH}$  – вещество **U**.

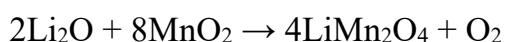
При взаимодействии гидроксида лития с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  образуются алюминаты. Записав их состав в виде смешанных оксидов  $x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3$ , определим соотношение оксидов: для вещества **A**<sub>1</sub>  $\omega(\text{Al}) = 54y/(30x+102y) = 0,5$ ;  $y = 5x$ , значит формула **A**<sub>1</sub> –  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ . Аналогично можно установить состав **A**<sub>2</sub> –  $\text{LiAlO}_2$ .

В реакции с диоксидом марганца образуются манганаты **M**<sub>1</sub> и **M**<sub>2</sub>, окисляющие  $\text{HCl}$  до  $\text{Cl}_2$ . В соединениях **M**<sub>1</sub> и **M**<sub>2</sub> марганец может проявлять степени окисления +4 или +3 (в первом случае соотношение между **M**<sub>1</sub> в расчете на один атом марганца и хлором – 1:1, а во втором – 2:1). Количества хлора в этих реакциях равны  $n_1 = 8,30 \cdot 10^{-3}$  моль и  $n_2 = 8,56 \cdot 10^{-3}$  моль, соответственно. Перебирая соотношения между **M**<sub>1</sub> и  $\text{Cl}_2$ , можно установить формулу **M**<sub>1</sub> –  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ( $2\text{M}_1 : 3\text{Cl}_2$ ) и **M**<sub>2</sub> –  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ .

В реакциях образования **G**<sub>1</sub> и **G**<sub>2</sub> отношение масс диоксида в расчете на 1 оксид лития составляет  $24,51/15,76 = 1,556$  (14/9). Следовательно, оксиды реагируют в каком-то из мольных соотношений: 1:14 и 1:9, 1:7 и 1:4,5, 1:3,5 и 1:2,25 и т.д. Масса элемента, образующего **G**, в каждом из этих случаев равна, соответственно:  $(6,9 \cdot 2 + 16) \cdot 24,51/14 - 32 = 20,5$ ;  $(6,9 \cdot 2 + 16) \cdot 24,51/7 - 32 = 72,6$ ;  $(6,9 \cdot 2 + 16) \cdot 24,51/3,5 - 32 = 178$ . Видно, что во втором случае подходит германий, тогда: **G** –  $\text{GeO}_2$ , **G**<sub>1</sub> –  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ , **G**<sub>2</sub> –  $\text{Li}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ .

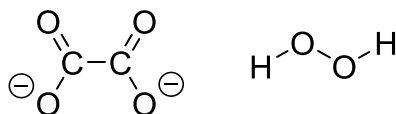
2. По аналогии с  $\text{LiCoO}_2$ , эти вещества могут быть использованы в качестве материалов для анодов в литий-ионных аккумуляторах.

3. Уравнения реакций:



4. Исходя из данных, приведенных в первом абзаце задачи, можно установить простейшую формулу **X** –  $\text{LiHCO}_3$ . Однако это вещество не подходит по описанию реакции с раствором перманганата калия. Подбирая газовую смесь с молярной массой 40

г/моль, можно понять, что это соответствует смеси  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$  (2:1). Это наводит на мысль, что  $\text{X}$  – это не водный, а перекисный сольват. В таком случае, простейшую формулу  $\text{X}$  нужно умножить на два –  $\text{Li}_2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_6$ , что соответствует  $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ .



5.  $\text{X}_1$  и  $\text{X}_2$  существуют только в растворе и имеют простейший состав  $\text{LiHCO}_3$ . Можно предложить два иона: перформиат и гидрокарбонат. Первый менее устойчив, так как содержит одновременно перекисную группу и восстанавливающую альдегидную группу. Значит,  $\text{X}_1$  –  $\text{LiHCO}_3$ ,  $\text{X}_2$  –  $\text{HCO}(\text{OO})\text{Li}$ .



Раствор гидрокарбоната можно получить по реакции  $\text{LiOH}$  с  $\text{CO}_2$ .

Раствор перформиата можно получить из концентрированной перекиси и муравьиной кислоты с последующей нейтрализацией  $\text{LiOH}$ .

Засчитываются как словесные описания, так и уравнения реакций.

#### Система оценивания:

1. Формулы веществ  $\text{Z}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{G}$ ,  $\text{A}_1$ ,  $\text{A}_2$ ,  $\text{M}_1$ ,  $\text{M}_2$ ,  $\text{G}_1$ ,  $\text{G}_2$ ,  $\text{U}$  – по 1,5 балла. Всего 15 баллов. Если вообще без обоснования там, где оно необходимо – по 0,75 балла за соответствующее вещество.

2. Материал – 1 балл.

3. 2 реакции по 1 баллу. Всего 2 балла.

4. Формула  $\text{X}$  – 2 балла, структуры ионов и сольватных молекул – по 0,5 балла, всего – 3 балла.

5. Формулы  $\text{X}_1$  и  $\text{X}_2$  – по 1 баллу, структуры – по 0,5 балла, способ получения – по 0,5 балла. Всего 4 балла.

### Задача 3. За и против ароматики

#### Решение

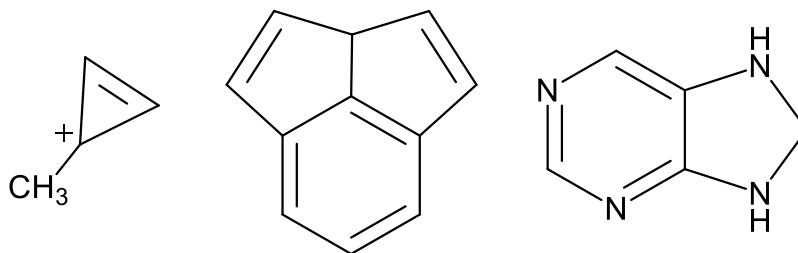
1. К ароматическим системам относятся:

– Метилциклопропенильный катион (удовлетворяет всем представленным критериям правила Хюккеля при  $n = 0$ );

– конденсированное трициклическое соединение, в составе которого присутствует один шестичленный и два пятичленных цикла, относится к ароматическим из-за наличия фрагмента бензольного кольца (при этом вся система не является ароматической, поскольку содержит атом углерода в состоянии  $sp^3$ -гибридизации, который разрывает сопряженную систему);

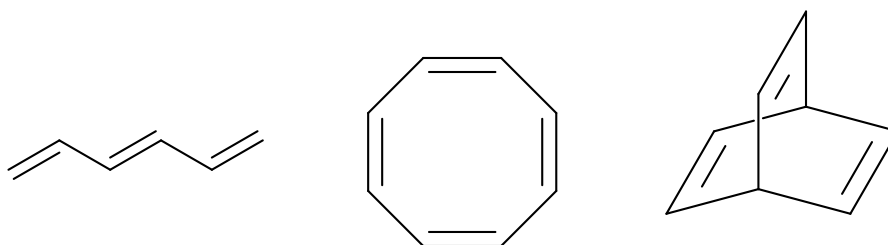
– азотсодержащее гетероциклическое соединение (удовлетворяет всем представленным критериям правилам Хюккеля при  $n = 1$ ). Неподеленные электронные

пары (НЭП) атомов азота пятичленного цикла не находятся в сопряжении с шестичленным кольцом, т.к. ориентированы за его плоскость по стерическим причинам).

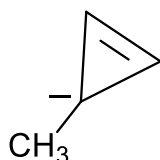


К неароматическим системам относятся:

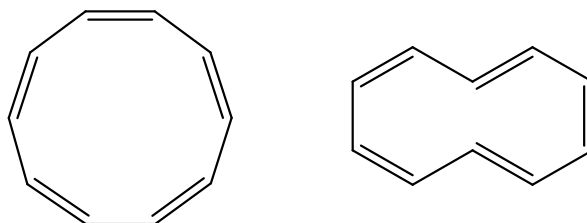
- Гексатриен-1,3,5 (нет замкнутой системы сопряженных связей);
- циклооктатетраен-1,3,5,7 (неплоский, существует в конформации «ванна»);
- бициклический углеводород «баррелен» (неплоский).



К антиароматическим системам относится метилциклопропенильный анион (удовлетворяет первым двум критериям правила Хюккеля, однако содержит 4π электрона).



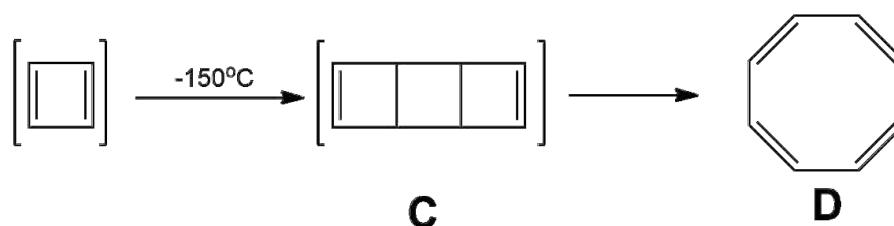
2. Структуры полностью *цис*- и *транс*-,*цис*-,*цис*-,*транс*-,*цис*-циклодекапентаена представлены ниже:



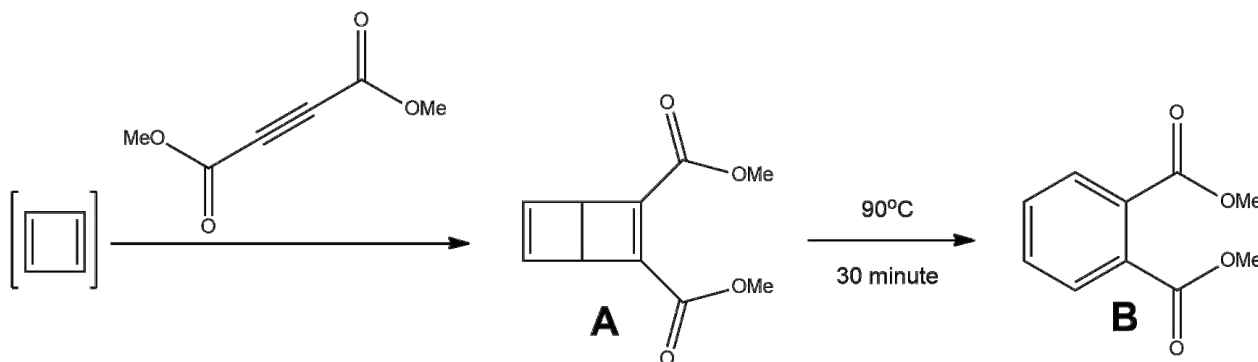
Стереизомер, в молекуле которого конфигурация всех двойных связей *цис*, должен быть ароматичным в полном соответствии с правилом Хюккеля, однако он неароматичен из-за неплоского строения. Чтобы объяснить этот факт, рассмотрим валентный угол в таком изомере. Рассчитать угол в правильном *n*-угольнике можно по формуле  $\alpha_n = \frac{(n-2) \cdot 180^\circ}{n}$ , где  $\alpha_n$  – величина одного угла *n*-угольника, *n* – количество углов. Для *цис*-циклодекапентаена валентный угол равен  $\alpha_{10} = \frac{(10-2) \cdot 180^\circ}{10} = 144^\circ$ . Однако

для атома углерода, находящегося в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, валентный угол составляет  $120^\circ$ . Из-за большой разницы между нормальным значением угла при двойной связи и тем, что есть в системе, молекула становится неустойчивой ввиду углового, а также трансаннулярного напряжения, связанного с отталкиванием атомов водорода внутри цикла, поэтому для понижения своей энергии молекула приобретает непланарную геометрию и переходит из ароматического соединения в неароматическое.

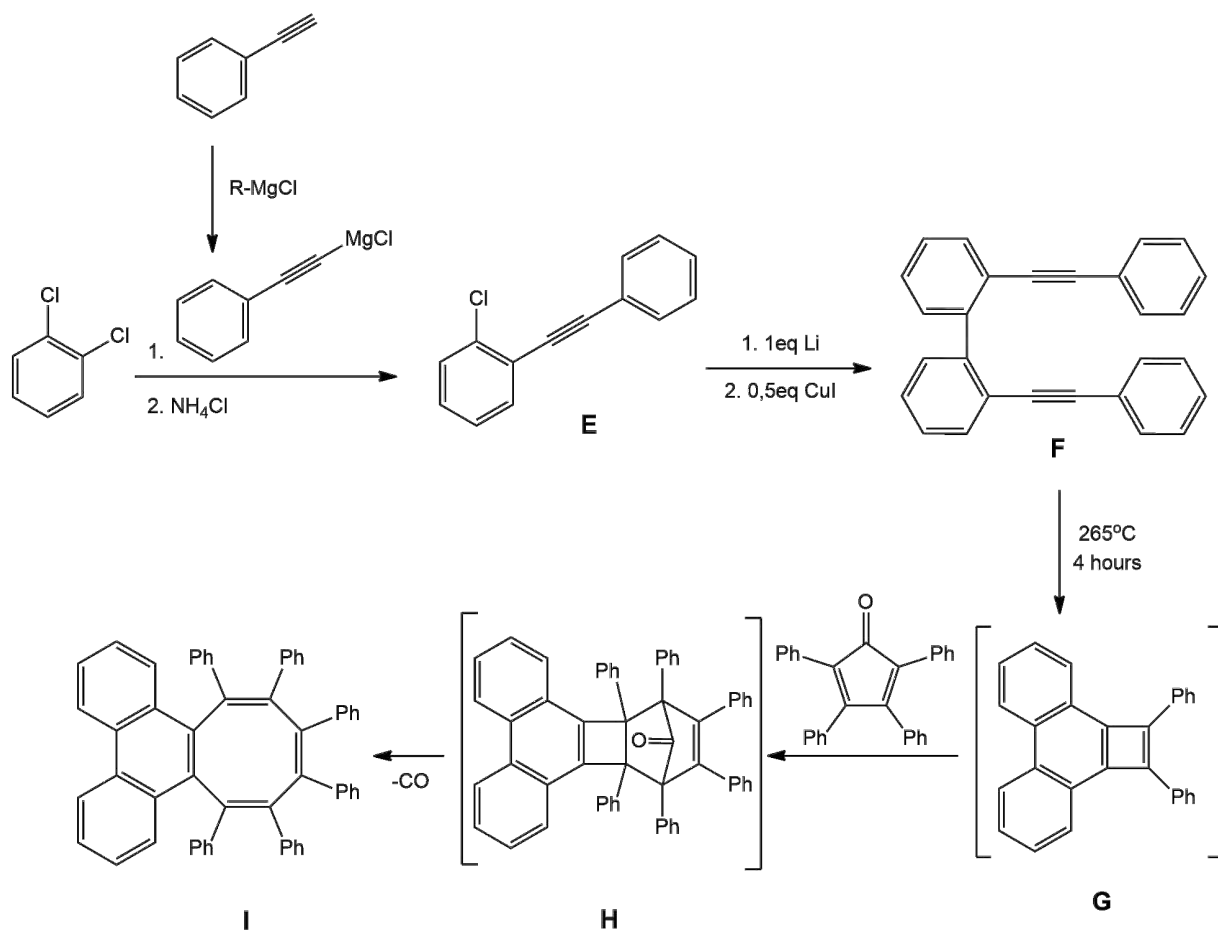
3. Димеризация циклобутадиена протекает как [2+2]-циклоприсоединение с образованием в качестве неустойчивого интермедиата конденсированного трицикла **C**, который далее перегруппировывается в устойчивый циклооктатетраен **D**:



Аналогично протекает реакция с эфиром ацетилендикарбоновой кислоты с образованием конденсированного бицикла **A**, который при нагревании превращается в эфир фталевой кислоты **B**:



4. Расшифровку последовательности превращений следует начать с установления формулы вещества, образующегося при действии реактива Гриньяра на фенилацетилен. Терминальный алкин обладает повышенной  $\text{C-H}$ -кислотностью, поэтому легко теряет протон при взаимодействии с  $\text{RMgCl}$ , превращаясь в новое магнийорганическое соединение – реактив Иоцича. Цепочка последующих превращений представлена ниже.



Стоит отметить, что при образовании вещества **G** происходит миграция кратных связей, изначально возникающих в реакции [2+2]-циклоприсоединения двух ацетиленовых фрагментов, с образованием ароматического фрагмента фенантрена.

### Система оценивания:

1. Ответ на первый вопрос – **7 баллов** (по **1 баллу** за каждое правильно соотнесённое вещество с коротким пояснением; **0.5 балла**, если вещество соотнесено верно без пояснения или пояснение неверное).

2. Ответ на второй вопрос – **3 балла** (по **0.5 балла** за верно указанные формулы стереоизомеров; **2 балла** за правильное объяснение с учетом валентного угла  $sp^2$ -гибридизированного атома углерода и угла в правильном десятиугольнике).

3. Ответ на третий вопрос – **4 балла** (по **1 баллу** за правильно приведённые формулы веществ **A–D**).

4. Ответ на четвёртый вопрос – **11 баллов** (**1 балл** за верно указанную структурную формулу реактива Июича, по **2 балла** за правильно приведённые структуры веществ **E–I**).



## Задача 4. В поисках равновесия

### Решение

1. Доля непротонированной формы X:

$$\alpha_X = \frac{[X]}{[X] + [HX^+] + [H_2X^{2+}]}$$

Из констант кислотности:

$$K_{a1} = \frac{[HX^+][H^+]}{[H_2X^{2+}]}; \quad K_{a2} = \frac{[X][H^+]}{[HX^+]}$$

Выразим концентрации иных форм через  $[HX^+]$ :

$$[H_2X^{2+}] = \frac{[HX^+][H^+]}{K_{a1}}; \quad [X] = \frac{[HX^+]K_{a2}}{[H^+]}$$

И подставим в исходное выражение:

$$\alpha_X = \frac{\frac{[HX^+]K_{a2}}{[H^+]}}{\frac{[HX^+]K_{a2}}{[H^+]} + [HX^+] + \frac{[HX^+][H^+]}{K_{a1}}} = \frac{\frac{K_{a2}}{[H^+]}}{\frac{K_{a2}}{[H^+]} + 1 + \frac{[H^+]}{K_{a1}}} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{K_{a1}K_{a2} + K_{a1}[H^+] + [H^+]^2}$$

Последнее выражение многие участники могут помнить и привести без вывода.

$$\frac{10^{-7.5-8.5}}{10^{-7.5-8.5} + 10^{-7.5}[H^+] + [H^+]^2} = 0.99$$

Решением этого уравнения, имеющим физический смысл, является  $[H^+] = 3.19 \cdot 10^{-11}$  М, то есть  $pH = 10.50$ . Поскольку в более щелочной среде доля непротонированной формы растет, то ответ: при **pH > 10.50**.

2. При протонировании меллитина падает содержание его нейтральной формы, поэтому при понижении pH, когда падает доля нейтральной формы, равновесие  $4X \rightleftharpoons (X)_4$  сдвигается влево. Следовательно, с ростом pH степень тетрамеризации растет (с падением pH – падает). Зачет – по смыслу (указанию на верное влияние больших/меньших pH на равновесие тетрамеризации).

3. Выразим отношение констант из разности энергий Гиббса:

$$\Delta_r G_1^\circ - \Delta_r G_2^\circ = -RT \ln K_1 - (-RT \ln K_2) = RT \ln \frac{K_2}{K_1}$$

$$\frac{K_2}{K_1} = e^{\frac{\Delta_r G_1^\circ - \Delta_r G_2^\circ}{RT}} = e^{\frac{3.6 \cdot 10^3 \cdot 4.184}{8.314 \cdot 298}} = 437$$

4. Рассмотрим разность энергий Гиббса при двух различных температурах:

$$\Delta_r G_{293}^\circ - \Delta_r G_{303}^\circ = \Delta_r H^\circ - 293\Delta_r S^\circ - (\Delta_r H^\circ - 303\Delta_r S^\circ) = 10\Delta_r S^\circ$$

Видно, что данных достаточно для расчета энтропии реакции:

$$\Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r G_{293}^\circ - \Delta_r G_{303}^\circ}{10} = \frac{0.35 \cdot 10^3 \cdot 4.184}{10} = 146 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К)}$$

5. Выразим логарифм отношения констант скорости:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \ln K_2 - \ln K_1 = -\frac{\Delta_r G_{293}^\circ}{293R} - \frac{-\Delta_r G_{303}^\circ}{303R} = -\frac{1}{R} \cdot \frac{303\Delta_r G_{293}^\circ - 293\Delta_r G_{303}^\circ}{293 \cdot 303}$$

Конструкцию в числителе нельзя вычислить по данным задачи никаким способом, так как известна только разность энергий Гиббса. Значит, рассчитать отношение констант по данным задачи **нельзя**.

6. Каждая молекула тетрамера содержит 4 молекулы меллитина, значит:

$$4[\text{X}_4] + [\text{X}] = 0.2 \text{ мМ.}$$

С учетом того, что  $[\text{X}_4] = [\text{X}]$ :

$$5[\text{X}] = 0.2$$

$$[\text{X}] = [\text{X}_4] = 0.04 \text{ мМ} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ М}$$

$$K = \frac{[\text{X}_4]}{[\text{X}]^4} = \frac{1}{[\text{X}]^3} = 1.56 \cdot 10^{13}$$

7. После добавления меллитина концентрация **X** станет равна  $4.1 \cdot 10^{-5}$  М. Пусть в равновесии дополнительно образуется  $x$  моль/л тетрамера (**X**)<sub>4</sub>: тогда в реакцию вступит  $4x$  моль/л мономера **X**.

$$K = \frac{[\text{X}_4]}{[\text{X}]^4} = \frac{4 \cdot 10^{-5} + x}{(4.1 \cdot 10^{-5} - 4x)^4} = 1.56 \cdot 10^{13}$$

Полученное уравнение можно приближенно решить, заметив, что в результате раскрытия скобок в знаменателе получится сумма, содержащая  $x$ ,  $x^2$ ,  $x^3$ ,  $x^4$ . Поскольку  $x$  имеет порядок не более, чем  $10^{-6}$ , можно пренебречь всеми степенями, кроме  $x$ , в знаменателе:

$$\frac{4 \cdot 10^{-5} + x}{(4.1 \cdot 10^{-5} - 4x)^4} = \frac{4 \cdot 10^{-5} + x}{(4.1 \cdot 10^{-5})^4 - 4 \cdot (4.1 \cdot 10^{-5})^3 \cdot 4x} = 1.56 \cdot 10^{13}$$

$$\frac{4 \cdot 10^{-5} + x}{2.826 \cdot 10^{-18} - 1.103 \cdot 10^{-12} x} = 1.56 \cdot 10^{13}$$

Решением полученного линейного уравнения получаем  $x = 2.24 \cdot 10^{-7}$  М. Точным решением исходного уравнения получается ответ  $2.31 \cdot 10^{-7}$  М (оба ответа считаются верными, ответ составленного уравнения не засчитывается).

**Система оценивания:**

1. Вывод или верное выражение для мольной доли – **2 балла**, величина pH (10.50) – 1 балл, указание на то, что pH > граничного значения – 1 балл. Всего **4 балла**.

2. Влияние рН – **2 балла**. (Без объяснения – **1 балл**)

3. Вывод – **2 балла**, верный ответ – **2 балла**. Всего **4 балла**.

4. Обоснованное указание на энтропию – **2 балла**, расчет энтропии – **2 балла**.

Всего **4 балла**.

5. Обоснованное указание на невозможность расчета – **3 балла**. (Без обоснования – **1 балл**).

6. Расчет концентраций – **по 1 баллу**, расчет константы – **2 балла**. Всего **4 балла**.

7. Расчет изменения концентрации тетрамера – **4 балла**. Без составленного уравнения – **0 баллов**.

## 11 класс

### Задача 1. Непростые полимеры

#### Решение

1. Количество образовавшейся воды и количество атомов водорода:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 0.461/18 = 0.02561 \text{ моль};$$

$$n(\text{H}) = 2n(\text{H}_2\text{O}) = 0.05122 \text{ моль}.$$

Общее количество образовавшихся газов:

$$n = 101325 \cdot 1.722 \cdot 10^{-3} / (8.314 \cdot 298) = 0.07042 \text{ моль}.$$

Количество углекислого газа:

$$n(\text{CO}_2) = 0.07042 \cdot 10/11 = 0.06402 \text{ моль}.$$

Оставшийся газ – вероятно, азот:

$$n(\text{N}_2) = 0.07042 - 0.06402 = 0.00640 \text{ моль},$$

$$n(\text{N}) = 2 \cdot 0.00640 = 0.0128 \text{ моль}.$$

Общая масса углерода, азота и водорода:

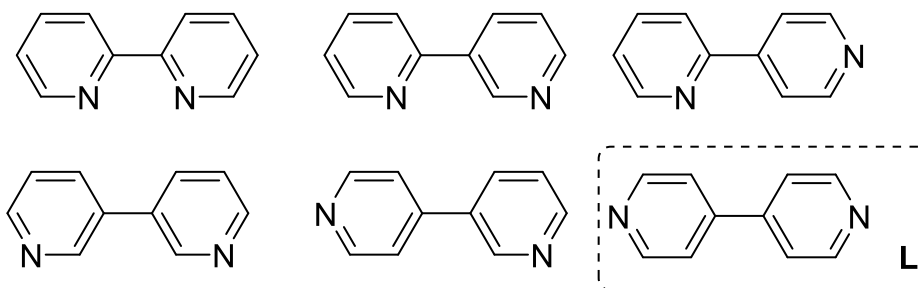
$$m = 0.0128 \cdot 14.007 + 0.06402 \cdot 12.011 + 0.05122 \cdot 1.008 = 1.000 \text{ г}.$$

Значит, вещество не содержит иных элементов.

Из соотношения числа атомов видно, что простейшая формула вещества –  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ .

Исходя из азотного правила, такая молекула существовать не может, значит, стоит удвоить состав:  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ . Эта брутто-формула соответствует бипиридилам.

2. 6 изомеров бипиридилов, из которых только один способен образовывать линейные мостики:



3.  $\pi$ - $\pi$  стэкинг.

4. Определим соотношение С:Н:N для  $\text{X}_1$ :

$$\text{C} : \text{H} : \text{N} = \frac{14.67}{12.011} : \frac{0.99}{1.008} : \frac{10.27}{14.007} = 1.221 : 0.982 : 0.7332 = 1.66 : 1.34 : 1 = 5 : 4 : 3$$

С учетом состава лиганда ( $C_{10}H_8N_2$ ), будем исходить из того, что  $X_1$  содержит 10 атомов углерода, 8 атомов водорода и 6 атомов азота (из которых 2 приходится на бипиридил, а 4 – на оставшуюся часть комплекса).

Молярная масса  $X_1$  в расчете на 1 бипиридил составляет:

$$M = 10 \cdot 12.011 + 8 \cdot 1.008 = 818.75 \text{ г/моль.}$$

4 оставшихся атома азота могут приходиться на анион исходной соли **A**. Наиболее простое предположение – нитраты, многие из которых хорошо растворимы в воде и полярных растворителях. Тогда за вычетом 4 фрагментов  $NO_3$  и 1 фрагмента  $C_{10}H_8N_2$  из общей молярной массы остается:  $818.75 - 4 \cdot (14.007 + 3 \cdot 15.999) - 10 \cdot 12.011 - 8 \cdot 1.008 - 2 \cdot 14.007 = 414.55$  г/моль. Такая масса не может приходиться на 1 атом металла, а заряд 4 нитрат-ионов могут компенсировать 2 двухвалентных катиона. Их молярная масса составит  $414.55/2 = 207.27$  г/моль – это свинец. То есть формула  $X_1$  –  $Pb_2(C_{10}H_8N_2)(NO_3)_4$ .

Аналогичный расчет соотношения числа атомов для  $X_2$  дает соотношение  $C:H:N:S = 7:4:3:2$ . С учетом того, что комплекс должен содержать как минимум 10 атомов углерода, стоит удвоить соотношение до фрагмента  $C_{14}H_8N_6S_4$  или  $C_{10}H_8N_2C_4N_4S_4$  – что соответствует 1 молекуле бипиридила и 4 роданид-ионам. Молярная масса в расчете на 1 атом углерода равна 803.03 г/моль, что соответствует 2 атомам свинца в остатке ( $Pb_2C_{14}H_8N_6S_4$ ). Тогда  $X_2$  –  $Pb_2(C_{10}H_8N_2)(SCN)_4$ .

Аналогичный расчет соотношения числа атомов для  $X_3$  дает соотношение  $C:H:N:S = 11:8:4:1$ . Видно, что фрагменту  $C_{11}H_8N_4S$  соответствует 1 молекула бипиридила, 1 роданид-ион и, с учетом того что остается 1 лишний атом азота, а в синтезе используется та же соль, что и в синтезе первого комплекса, 1 нитрат ион. На остаток (помимо  $C_{10}H_8N_2$ ,  $SCN$ ,  $NO_3$ ) из всей молярной массы (в расчете на 11 атомов углерода 483.43 г/моль) приходится 207.15 г/моль, что соответствует ровно 1 атому свина. Тогда состав  $X_3$  –  $Pb(C_{10}H_8N_2)(SCN)(NO_3)$ .

5. 100 мг  $C_{10}H_8N_2$  содержат  $0.1/156.19 = 6.403 \cdot 10^{-4}$  моль лиганда. Поскольку на 1 бипиридил в  $X_1$  приходится 2 атома свинца, предположим, что количество соли **A** вдвое превышает количество бипиридила:

$$n(A) = 6.403 \cdot 10^{-4} \cdot 2 = 1.281 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$M(A) = 0.424/1.281 \cdot 10^{-3} = 331.1 \text{ г/моль}$$

Что соответствует нитрату свинца, **A** –  $Pb(NO_3)_2$ .

**B** используется в обоих оставшихся синтезах, значит, **B** – источник роданид ионов. Если это простой роданид с формулой  $MSCN$ , то его количество в 4 раза больше количества бипиридила:

$$M(B) = 0.249/(4 \cdot 6.403 \cdot 10^{-4}) = 97.2 \text{ г/моль.}$$

За вычетом группы  $SCN$  остается 39.1 г/моль, что соответствует калию, то есть **B** –  $KSCN$ .

Тогда **Б** – соль свинца. Её количество для синтеза **X<sub>2</sub>** в 2 раза больше количества бипиридила, то есть:

$$M(\mathbf{B}) = 0.417 / (2 \cdot 6.403 \cdot 10^{-4}) = 325.6 \text{ г/моль.}$$

Если соль имеет формулу  $\text{Pb}(\text{anion})_2$ , то на anion приходится  $(325.6 - 207.2) / 2 = 59.2$  г/моль, что почти в точности соответствует ацетат-иону, **Б** –  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ .

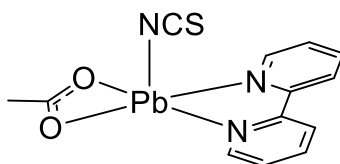
6. В структуре  $\text{Pb}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{SCN})(\text{NO}_3)$  каждый бипиридил – мостиковый (то есть образует две связи с атомами свинца), каждый роданид – мостиковый (образует две связи с атомами свинца), каждый нитрат – мостиковый и координируется к 2 атомам свинца парами атомов кислорода (то есть образует суммарно 4 связи с атомами свинца). То есть на каждую формульную единицу, содержащую 1 атом свинца, приходится 8 связей свинца с лигандами, значит, **КЧ(Pb) = 8**.

7. Если каждая элементарная ячейка  $X_4$  содержит  $Z$  формульных единиц, то:

$$ZM = \rho N_A abc \sin \beta = 1922.5 \text{ г/моль.}$$

Соль содержит свинец, 2 аниона (ацетат с  $M = 59.04$ , роданид с  $M = 58.08$  или нитрат с  $M = 62.00$ ) и, по-видимому, 1 бипиридилый лиганд (его 1,1'-изомера, поскольку образовался молекулярный комплекс,  $M = 156.19$ ). Поскольку  $\text{КЧ} = 5$ , то формула комплекса, вероятно, имеет вид:  $\text{Pb}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{An})(\text{An}')$  – и его молярная масса, исходя из молярных масс, лежит в пределах от 480.51 до 484.43. Тогда  $Z$  лежит в пределах от  $1922.5 / 484.43 = 3.96$  до  $1922.5 / 480.51 = 4.00$ . Видно, что единственное целое значение  $Z = 4$ , тогда  $M = 1922.5 / 4 = 480.63$ , что соответствует сумме масс 1 атома свинца, 1 бипиридильного лиганда, 1 ацетат- и 1 роданид-иона. **X<sub>4</sub>** –  $\text{Pb}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{SCN})(\text{CH}_3\text{COO})$ .

Структурная формула **X<sub>4</sub>**:



**Система оценивания:**

1. Брутто-формула **L** – 1 балл.
2. 6 изомеров **L** – 2 балла. Название – 1 балл. Всего 3 балла.
3. Тип межмолекулярных взаимодействий – 1 балл.
4. Металл – 2 балла, формулы **X<sub>1</sub>–X<sub>3</sub>** – по 2 балла. Всего 8 баллов.
5. Формулы солей **A, Б, В** – по 2 балла. Всего 6 баллов.
6. Указание **КЧ 8** – 2 балла.
7. Формула **X<sub>4</sub>** – 2 балла, верная структура – 2 балла. Всего 4 балла.

## Задача 2. ИИ расправил плечи

### Решение

1. Фактически, перед нами 5 отдельных задач из троек реплик ИИ.

#### 1,2,3

Бинарное вещество красного цвета, содержащее кислород – по-видимому, оксид. Если общая формула оксида  $M_2O_n$ , то:

$$\frac{16n}{16n + 2M} = 0.301 \Rightarrow M = 18.6n$$

Красный оксид из получающегося набора для различных  $n$  – это  $Fe_2O_3$  ( $n = 3$ ).

#### 2,3,4

Поскольку вещество все еще бинарное и содержит кислород, то вывод  $M = 18.6n$  все еще справедлив. Шестизарядные ионы – скорее всего, изополисоединения, которые не образует железо, но образует получающийся при  $n = 5$  ниобий +5. Итак, в этих пунктах речь о  $Nb_2O_5$ .

#### 3,4,5

Теперь перед нами, по-видимому, бинарный хлорид элемента 6 периода, также образующего изополизоединения. Речь может идти о вольфраме +6 или тантале +5. Как мы увидим далее,  $WCl_6$  загадан в другом наборе. Поэтому в этом наборе загадан  $TaCl_5$ .

#### 4,5,6

Вещество  $X$  – бинарный хлорид с известной массовой долей одного из элементов. С учетом того, что при его гидролизе образуются изополианионы, вероятнее всего, это вольфрам. По массовой доли отлично подходит  $WCl_6$ .

#### 5,6,7

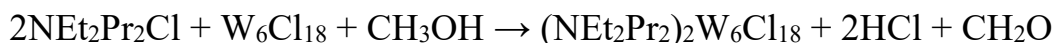
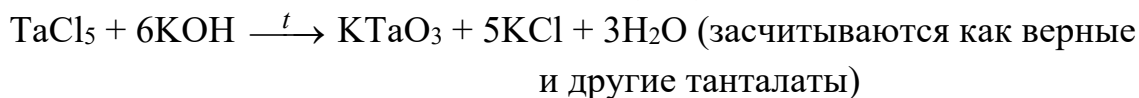
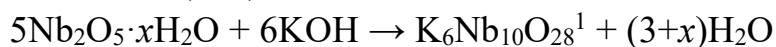
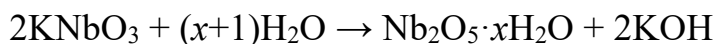
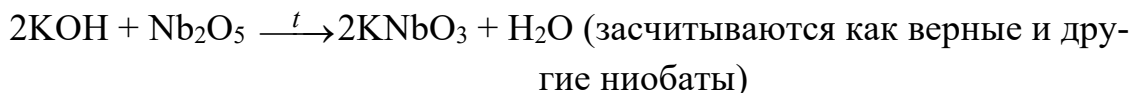
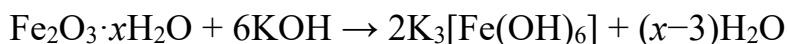
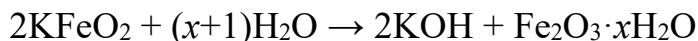
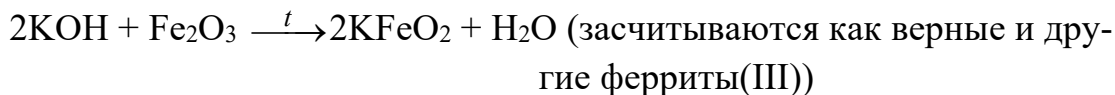
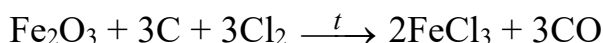
Трихлориды сложного олигомерного строения в 6 периоде могут быть характерны для Ta, W, Re. Про первые два элемента известна склонность к образованию октаэдрических кластеров в низких степенях окисления, тогда как про тригалогенида рения – образование тримерных субъединиц. В случае тантала и вольфрама, таким образом, стоит ожидать образования из  $M_6Cl_{18}$  анионов  $M_6Cl_{18}^{n-}$  в виде соли  $(NR_2R'{}_2)_nM_6Cl_{18}$ . Массовая доля больше 50% в таком соединении может соответствовать только металлу.

Если  $M = Ta$ ,  $M((NR_2R'{}_2)_nM_6Cl_{18}) = 6 \cdot 180.95 : 0.536 = 2025.6$ , на  $n$  аммониевых катионов приходится 301.8 г/моль. 4 алкильных радикала на  $x$  атомов C содержат суммарно  $2x+4$  атомов H, так что  $301.8 = n(14 + 12x + 2x + 4)$ . При  $n = 1$ :  $x = 70.95$  (нечетным  $x$  быть не может, так как число одинаковых алкильных групп одинаково), при  $n = 2$ :  $x = 9.49$  (плохо), при  $n = 3$ :  $x = 5.9$  (плохо), при  $n = 4$ :  $x = 4.1$  (плохо).

Если  $M = W$ ,  $M((NR_2R'{}_2)_nM_6Cl_{18}) = 6 \cdot 183.84 : 0.536 = 2057.9$ , на  $n$  аммониевых катионов приходится 316.7 г/моль. 4 алкильных радикала на  $x$  атомов C содержат суммарно  $2x+4$  атомов H, так что  $316.7 = n(14 + 12x + 2x + 4)$ . При  $n = 1$ :  $x = 21.34$  (плохо), при  $n = 2$ :  $x = 10.0$  – подходит! Значит, на 4 алкильных радикала приходится 10 атомов углерода. Это возможно в случае 2 этильных и 2 пропильных радикалов, то есть загаданное вещество –  $(N(C_3H_7)_2(C_2H_5)_2)_2W_6Cl_{18}$ .

Условию удовлетворяет также дибутилдиметиламмоний, его соль также засчитывается как верный ответ.

## 2. Уравнения реакций:



### Система оценивания:

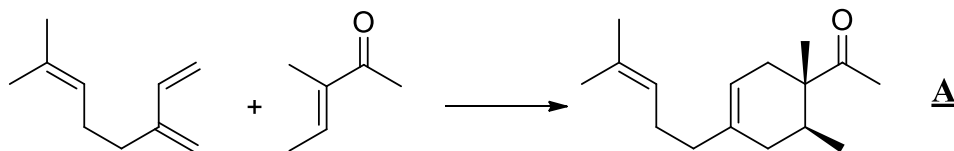
1. 4 вещества ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TaCl}_5$ ,  $\text{WCl}_6$ ) – по **1,5 балла**, последняя формула – **2,5 балла**. Всего **8,5 баллов**.

2. 11 реакций по **1,5 балла**. Всего **16,5 баллов**.

## Задача 3. В получении ароматов

### Решение

1. В ходе реакции Дильса-Альдера происходит образование замещённого циклогексена. На относительное положение заместителей в шестичленном цикле – карбонильной группы и фрагмента  $\text{CH}_2\text{-R}$  – указывает структура промежуточного вещества в цепочке ниже:

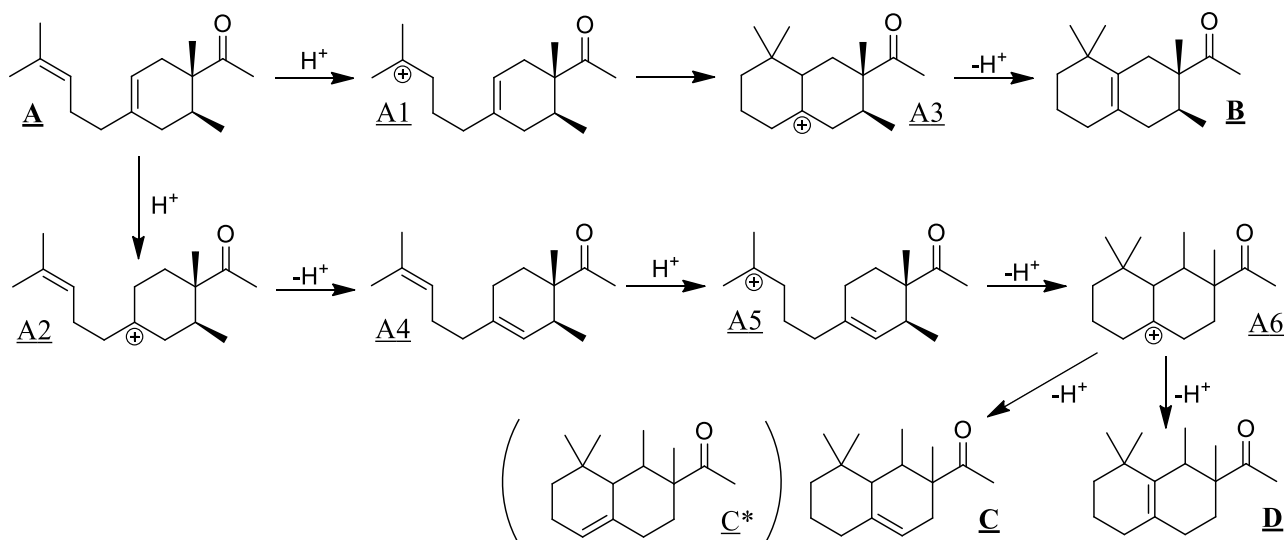


2. В ходе протонирования **A** возможно образование двух стабильных третичных карбокатионов, **A1** и **A2**. Циклизация **A1** приводит к образованию наиболее предпочтительного шестичленного цикла, а депротонирование получившегося в результате катиона **A3** даёт **B**.

<sup>1</sup> Ниобаты в растворе присутствуют в зависимости от pH также в виде гексаниобат-ионов ( $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ ).

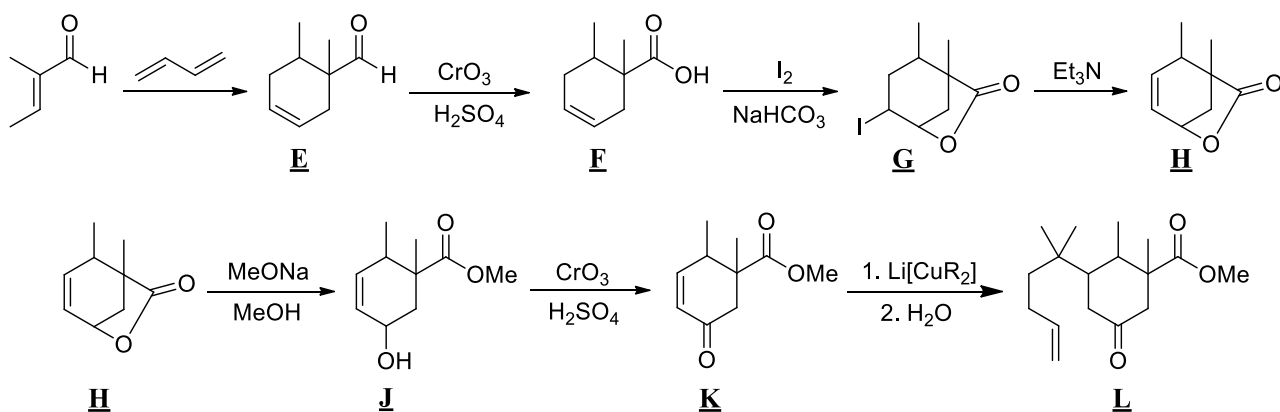


Катион A2 способен депротонироваться с образованием алкена A4, который отличается от A положением двойной связи в цикле. Протонирование A4 и циклизация образовавшегося третичного карбокатиона A5 даёт катион A6. Его депротонирование даёт наиболее замещённый алкен D. Менее вероятно депротонирование с образованием алкенов C и C\*, однако на их образование указывает наличие альдегидной группы в молекуле продукта озонолиза C. Точное положение двойной связи на основании имеющихся данных установить нельзя, однако синтез C описан в цепочке ниже.

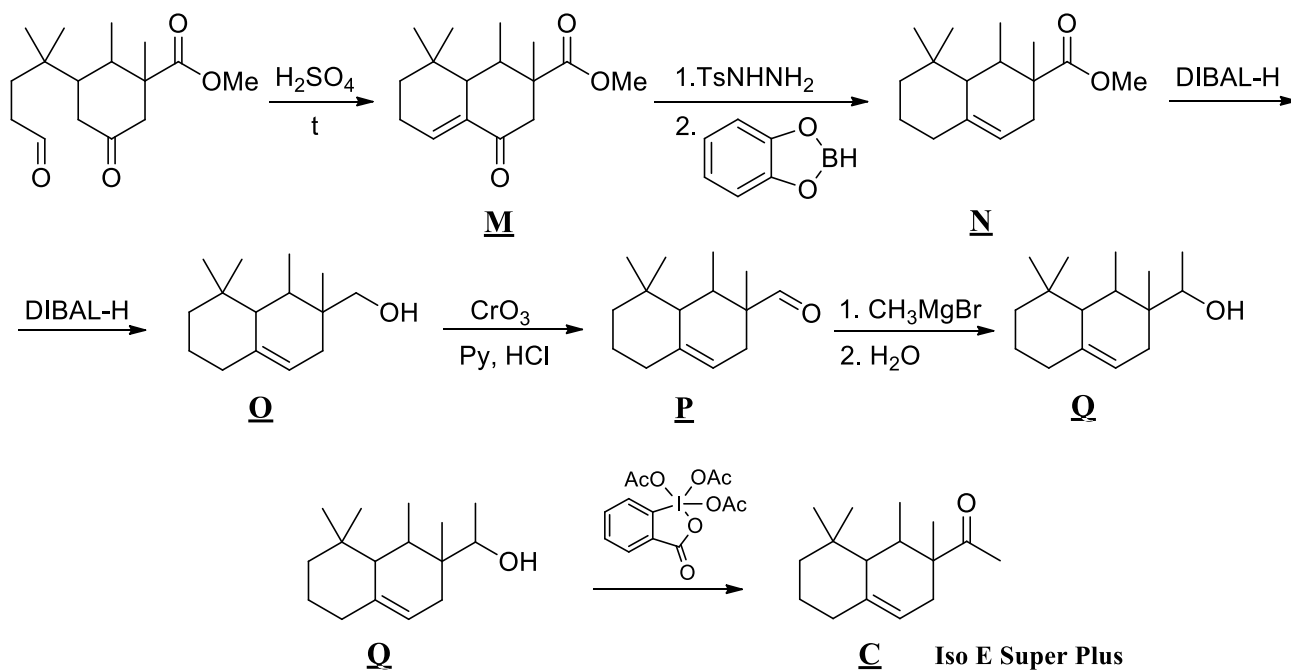


3. Молекулы соединений **B** и **D** содержат по 2 хиральных центра и имеют по  $2^2 = 4$  стереоизомера. Молекула **C** содержит 3 асимметрических атома углерода и имеет  $2^3 = 8$  стереоизомеров.

4. Синтез начинается с реакции Дильса-Альдера. Далее альдегид **E** окисляется до карбоновой кислоты **F**. Кислота **F** вступает в реакцию иодлактонизации – одновременного присоединения иода и карбоксилат-аниона к двойной связи – с образованием дополнительного цикла в молекуле продукта **G**. Триэтиламин используется для элиминирования HI. Далее лактон **H** раскрывается метилатом натрия с образованием сложного эфира **J**, содержащего в составе гидроксильную группу. Спиртовый гидроксил на следующей стадии подвергается окислению до карбонильной группы. Наконец, присоединение литийдиалкилкупрата по Михаэлю к ненасыщенному карбонильному соединению **K** даёт соединение **L**, озонолиз которого ведёт к образованию открытой в условии задачи структуры.



Дикарбонильное соединение при нагревании в серной кислоте вступает в реакцию альдольно-кетоновой конденсации с образованием бициклического продукта **M**. Восстановительная система тозилгидразон – катехолборан ведёт к удалению карбонильной группы и миграции двойной связи. Дальнейшие трансформации нацелены на превращение сложноэфирного фрагмента в метилкетон: это восстановление соединения **N** до первичного спирта **O** (протекающее при избытке DIBAL-H), окисление до альдегида **P**, взаимодействие последнего с реактивом Гриньяра и окисление получившегося спирта **Q** до метилкетона **C**.



**Система оценивания:**

1. Формула **A** – 1 балл.
2. Структуры **B**, **C** (или **C\***), **D** – по 1,5 балла. Всего 4,5 балла.
3. Количество стереоизомеров **B**, **C** и **D** – по 0,5 балла. Всего 1,5 балла.
4. Структурные формулы **E–Q** (изомерия двойной связи у соединений **N–Q** штрафует 0,5 балла) – по 1,5 балла. Всего 18 баллов.

## Задача 4. Плавься вещество большое и маленькое

### Решение

1. При температуре плавления твёрдая и жидкая фазы равновесно сосуществуют, поэтому  $\Delta_{\text{пл}}G^\circ = 0$ , откуда:

$$T_{\text{пл}} = \Delta_{\text{пл}}H^\circ / \Delta_{\text{пл}}S^\circ = 10900 / 20.1 = 542.3 \text{ К.}$$

2. Эйкозан – алкан состава  $C_{20}H_{42}$ . Триглицерид образован из глицерина ( $C_3H_8O_3$ ) и 3 молекул миристиновой кислоты ( $C_{13}H_{27}COOH$ , или  $C_{14}H_{28}O_2$ ) в результате отщепления трёх молекул воды. Тогда брутто-формула вещества будет  $C_{45}H_{86}O_6$ . Рибоза – это пентоза состава  $C_5H_{10}O_5$ . Тогда ксилит будет иметь формулу  $C_5H_{12}O_5$ .

3. Теплота на единицу массы  $Q_{\text{уд}}$  связана с молярной теплотой  $Q_M$  соотношением  $Q_{\text{уд}} = Q_M/M$ , где  $M$  – молярная масса. Объёмная теплота  $Q_V$  связана с удельной теплотой соотношением  $Q_V = Q_{\text{уд}} \cdot \rho$ . Результаты расчёта для всех трёх веществ представлены в таблице:

| Вещество                               | $\Delta_{\text{пл}}H^\circ / \text{кДж моль}^{-1}$ | $\rho / \text{г см}^{-3}$ | $M / \text{г моль}^{-1}$ | $Q_{\text{уд}} / \text{Дж г}^{-1}$ | $Q_V / \text{Дж мл}^{-1}$ |
|--|--|---------------------------|--------------------------|------------------------------------|---------------------------|
| <i>n</i> -эйкозан                      | 67.8   | 0.78                      | 282.6                    | 240                                | 187                       |
| триглицерид<br>миристиновой<br>кислоты | 152.2  | 0.86                      | 723.2                    | 210                                | 181                       |
| ксилит                                 | 37.6   | 1.52                      | 152.1                    | 247                                | 376                       |

Наибольшей эффективностью в расчёте и на единицу массы, и на единицу объёма обладает ксилит.

4. Температуру плавления тугоплавких веществ обычно снижают добавлением растворимых в них примесей (криоскопический эффект).

5. При  $T_{\text{max}} dr/dT = 0$ . Для поиска максимума данной функции удобнее работать с её логарифмом, потому что логарифм – монотонно возрастающая функция:

$$\ln r = \ln \text{const} - \frac{E_D}{RT} + \ln\left(1 - e^{-\frac{\Delta_{\text{пл}}H^\circ}{RT}} e^{-\frac{\Delta_{\text{пл}}S^\circ}{R}}\right)$$

$$\frac{d \ln r}{dT} = \frac{E_D}{RT_{\text{max}}^2} - \frac{\Delta_{\text{пл}}H^\circ}{RT_{\text{max}}^2} \frac{e^{-\frac{\Delta_{\text{пл}}H^\circ}{RT_{\text{max}}}} e^{-\frac{\Delta_{\text{пл}}S^\circ}{R}}}{1 - e^{-\frac{\Delta_{\text{пл}}H^\circ}{RT_{\text{max}}}} e^{-\frac{\Delta_{\text{пл}}S^\circ}{R}}} = 0$$

$$\frac{E_D}{RT_{\text{max}}^2} = \frac{\Delta_{\text{пл}}H^\circ}{RT_{\text{max}}^2} \frac{e^{-\frac{\Delta_{\text{пл}}H^\circ}{RT_{\text{max}}}} e^{-\frac{\Delta_{\text{пл}}S^\circ}{R}}}{1 - e^{-\frac{\Delta_{\text{пл}}H^\circ}{RT_{\text{max}}}} e^{-\frac{\Delta_{\text{пл}}S^\circ}{R}}}$$

$$\frac{E_D}{\Delta_{\text{пл}}H^\circ + E_D} = e^{-\frac{\Delta_{\text{пл}}H^\circ}{RT_{\text{max}}}} e^{-\frac{\Delta_{\text{пл}}S^\circ}{R}}$$

$$\ln \left[ \frac{E_D}{\Delta_{\text{пл}}H^\circ + E_D} \right] = -\frac{\Delta_{\text{пл}}H^\circ}{RT_{\text{max}}} + \frac{\Delta_{\text{пл}}S^\circ}{R}$$

$$T_{\text{max}} = \frac{\Delta_{\text{пл}}H^\circ}{\Delta_{\text{пл}}S^\circ - R \ln \left[ \frac{E_D}{\Delta_{\text{пл}}H^\circ + E_D} \right]}$$

Расчёт с подстановкой в формулу известных значений даёт:

$$T_{\text{max}} = \frac{23600}{55 - 8.314 \ln \left[ \frac{25000}{23600 + 25000} \right]} = 390 \text{ К}$$

Величина  $T_{\text{max}}$  может быть получена как строго – с использование полученного соотношения – так и перебором температур для данной в условии формулы.

6. Воспользуемся определением энергии активации и ранее полученной производной логарифма скорости по температуре:

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln r}{dT} = RT^2 \left[ \frac{E_D}{RT^2} - \frac{\Delta_{\text{пл}}H^\circ}{RT^2} \frac{e^{-\frac{\Delta_{\text{пл}}H^\circ}{RT}} e^{-\frac{\Delta_{\text{пл}}S^\circ}{R}}}{1 - e^{-\frac{\Delta_{\text{пл}}H^\circ}{RT}} e^{-\frac{\Delta_{\text{пл}}S^\circ}{R}}} \right] = E_D - \Delta_{\text{пл}}H^\circ \frac{e^{-\frac{\Delta_{\text{пл}}G^\circ}{RT}}}{1 - e^{-\frac{\Delta_{\text{пл}}G^\circ}{RT}}}$$

Температура плавления бензокаина равна  $T_{\text{пл}} = \Delta_{\text{пл}}H^\circ / \Delta_{\text{пл}}S^\circ = 23600/55 = 429.1 \text{ К}$ . Проведём расчёт по выведенной формуле для  $T = 0.6T_{\text{пл}} = 257.5 \text{ К}$  и  $T = 0.95T_{\text{пл}} = 407.6 \text{ К}$ .

$$E_a(257.5 \text{ К}) = 25000 - 23600 \frac{e^{-\frac{25000 - 257.5 \cdot 55}{8.314 \cdot 257.5}}}{1 - e^{-\frac{25000 - 257.5 \cdot 55}{8.314 \cdot 257.5}}} = 24700 \text{ Дж моль}^{-1}$$

$$E_a(407.6 \text{ К}) = 25000 - 23600 \frac{e^{-\frac{25000 - 407.6 \cdot 55}{8.314 \cdot 407.6}}}{1 - e^{-\frac{25000 - 407.6 \cdot 55}{8.314 \cdot 407.6}}} = -31500 \text{ Дж моль}^{-1}$$

Интересно, что вблизи температуры плавления наблюдаемая энергия активации отрицательна, то есть при повышении температуры скорость кристаллизации снижается.

Энергия активации может быть вычислена как аналитически с использованием полученной формулы, так и расчётом скоростей кристаллизации вблизи 257.5 К и 407.6 К и описанием этих данных уравнением Аррениуса, что даёт близкий результат в первом случае и ошибку порядка 2 кДж моль<sup>-1</sup> во втором.

**Система оценивания:**

1. Расчет температуры плавления – **2 балла**.
2. Брутто-формулы веществ **по 1 баллу**. Всего **3 балла**.
3. Наивысшая удельная теплота (с обоснованием) – **2 балла**. Наивысшая объемная теплота (с обоснованием) – **2 балла**. Всего **4 балла**.
4. Упоминание растворимых примесей или криоскопии – **2 балла**.
5. Аналитическое выражение для  $T_{\max}$  – **4 балла**. Расчет  $T_{\max}$  – **2 балла**. Всего **6 баллов**.
6. Аналитическое выражение для энергии активации – **4 балла**. Расчет энергии активации для двух случаев – **4 балла (по 2 балла за случай)**. Всего **8 баллов**.