

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

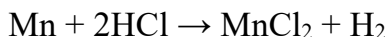
Решения заданий для 10 и 11 классов

Казань – 2025

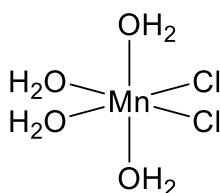
Задача 1. Таинственные комплексы

Решение

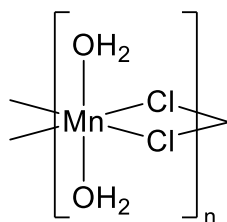
1. Очевидно, $A - MnCl_2$. Уравнение реакции:



В октаэдрической молекуле КЧ Мп должно быть равно 6. Поскольку молекулы нейтральны, 2 позиции занимают хлорид-ионы. Значит, ещё 4 позиции – молекулы воды. Значит, $A_1 - MnCl_2 \cdot 4H_2O$. Структурная формула:



По описанию структуры, A_2 имеет следующее строение:



Видно, что формула $A_2 - MnCl_2 \cdot 2H_2O$.

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 Mn_3O_4 – это **Б**. В природе он встречается в виде минерала **гаусманита**.

Уравнение реакции:



3. Mn_3O_4 содержит марганец +2 (с электронной конфигурацией $3d^5$) и марганец +3 (с конфигурацией $3d^4$).

4. Соотношение C:H в составе **В** равно:

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

С учетом того, что лиганд имеет формулу $C_{18}H_{12}N_6$ ($M = 312.34$), 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 .

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

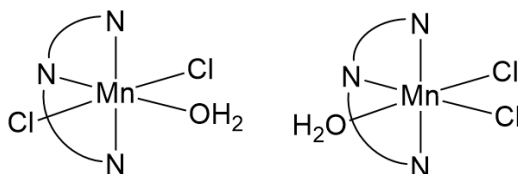
$$48.044x + 216.198y = 157.45y + 87.22x$$

$$58.748y = 39.176x$$

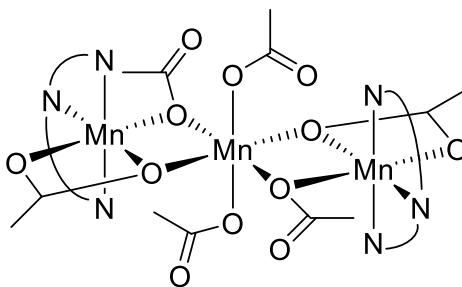
$$1.5y = x.$$

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 – CO_2 и H_2O 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** – Li_2CO_3 , **Z** – Li_2O . Оксид лития на воздухе может превращаться в карбонат и в гидроксид LiOH – вещество **U**.

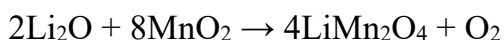
При взаимодействии гидроксида лития с Al_2O_3 образуются алюминаты. Записав их состав в виде смешанных оксидов $x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3$, определим соотношение оксидов: для вещества **A** $\omega(\text{Al}) = 54y/(30x+102y) = 0,5$; $y = 5x$, значит формула **A** – LiAl_5O_8 . Аналогично можно установить состав **A** – LiAlO_2 .

В реакции с диоксидом марганца образуются манганаты **M**₁ и **M**₂, окисляющие HCl до Cl_2 . В соединениях **M**₁ и **M**₂ марганец может проявлять степени окисления +4 или +3 (в первом случае соотношение между **M**₁ 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**₁ и Cl_2 , можно установить формулу **M**₁ – LiMn_2O_4 (**M**₁ : 3Cl_2) и **M**₂ – Li_2MnO_3 .

В реакциях образования **G**₁ и **G**₂ 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** – GeO_2 , **G**₁ – $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, **G**₂ – $\text{Li}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$.

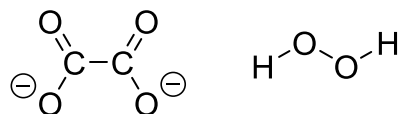
2. По аналогии с LiCoO_2 , эти вещества могут быть использованы в качестве материалов для анодов в литий-ионных аккумуляторах.

3. Уравнения реакций:

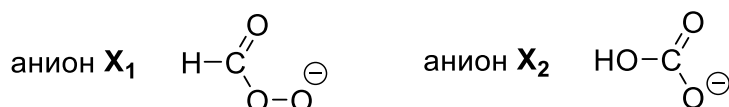


4. Исходя из данных, приведенных в первом абзаце задачи, можно установить простейшую формулу **X** – LiHCO_3 . Однако это вещество не подходит по описанию реакции с раствором перманганата калия. Подбирая газовую смесь с молярной массой 40

г/моль, можно понять, что это соответствует смеси CO_2 и O_2 (2:1). Это наводит на мысль, что **X** – это не водный, а перекисный сольват. В таком случае, простейшую формулу **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. X_1 и X_2 существуют только в растворе и имеют простейший состав 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 LiOH с CO_2 .

Раствор перформиата можно получить из концентрированной перекиси и муравьиной кислоты с последующей нейтрализацией LiOH .

Засчитываются как словесные описания, так и уравнения реакций.

Система оценивания:

1. Формулы веществ **Z, Y, G, A₁, A₂, M₁, M₂, G₁, G₂, 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 **X** – **2 балла**, структуры ионов и сольватных молекул – по **0,5 балла**, всего – **3 балла**.

5. Формулы **X₁** и **X₂** – по **1 баллу**, структуры – по **0,5 балла**, способ получения – по **0,5 балла**. Всего **4 балла**.

Задача 3. За и против ароматики

Решение

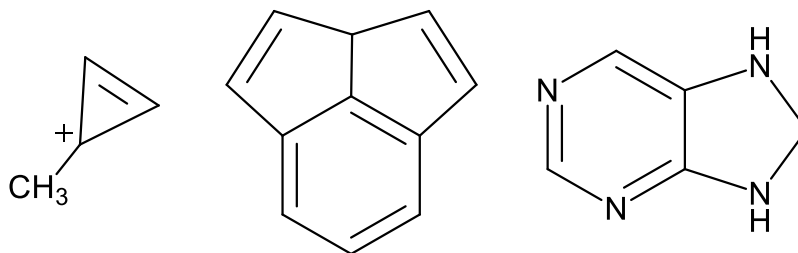
1. К ароматическим системам относятся:

– 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);

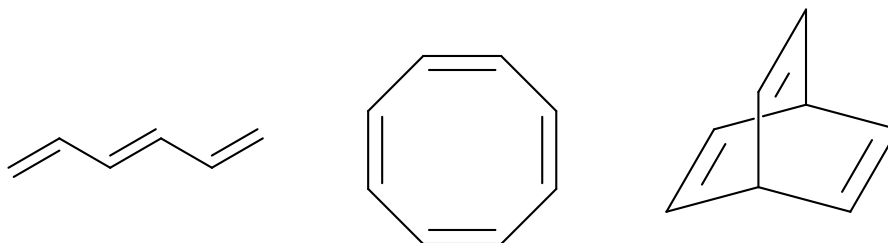
– азотсодержащее гетероциклическое соединение (удовлетворяет всем представленным критериям правилам Хюккеля при $n = 1$). Неподеленные электронные

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

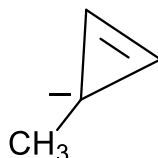


К неароматическим системам относятся:

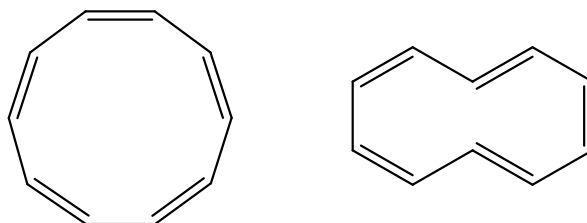
- Гексатриен-1,3,5 (нет замкнутой системы сопряженных связей);
- циклооктатетраен-1,3,5,7 (неплоский, существует в конформации «ванна»);
- бициклический углеводород «баррелен» (неплоский).



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



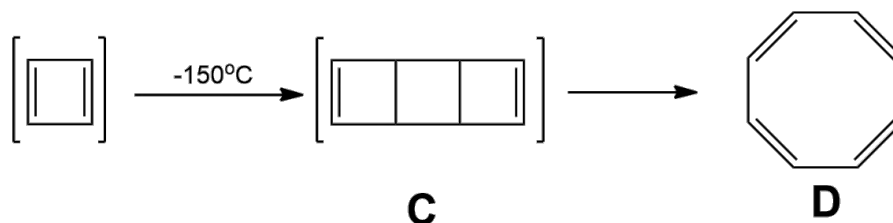
2. Структуры полностью *цис*- и *транс*-,*цис*-,*цис*-,*транс*-,*цис*-циклодекапентаена представлены ниже:



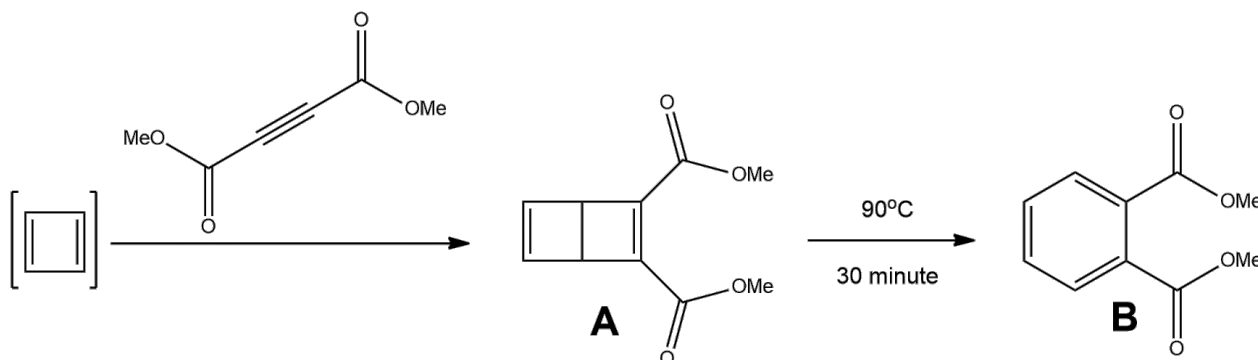
Стереизомер, в молекуле которого конфигурация всех двойных связей *цис*, должен быть ароматичным в полном соответствии с правилом Хюккеля, однако он неароматичен из-за неплоского строения. Чтобы объяснить этот факт, рассмотрим валентный угол в таком изомере. Рассчитать угол в правильном *n*-угольнике можно по формуле $\alpha_n = \frac{(n-2) \cdot 180^\circ}{n}$, где α_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° . 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.

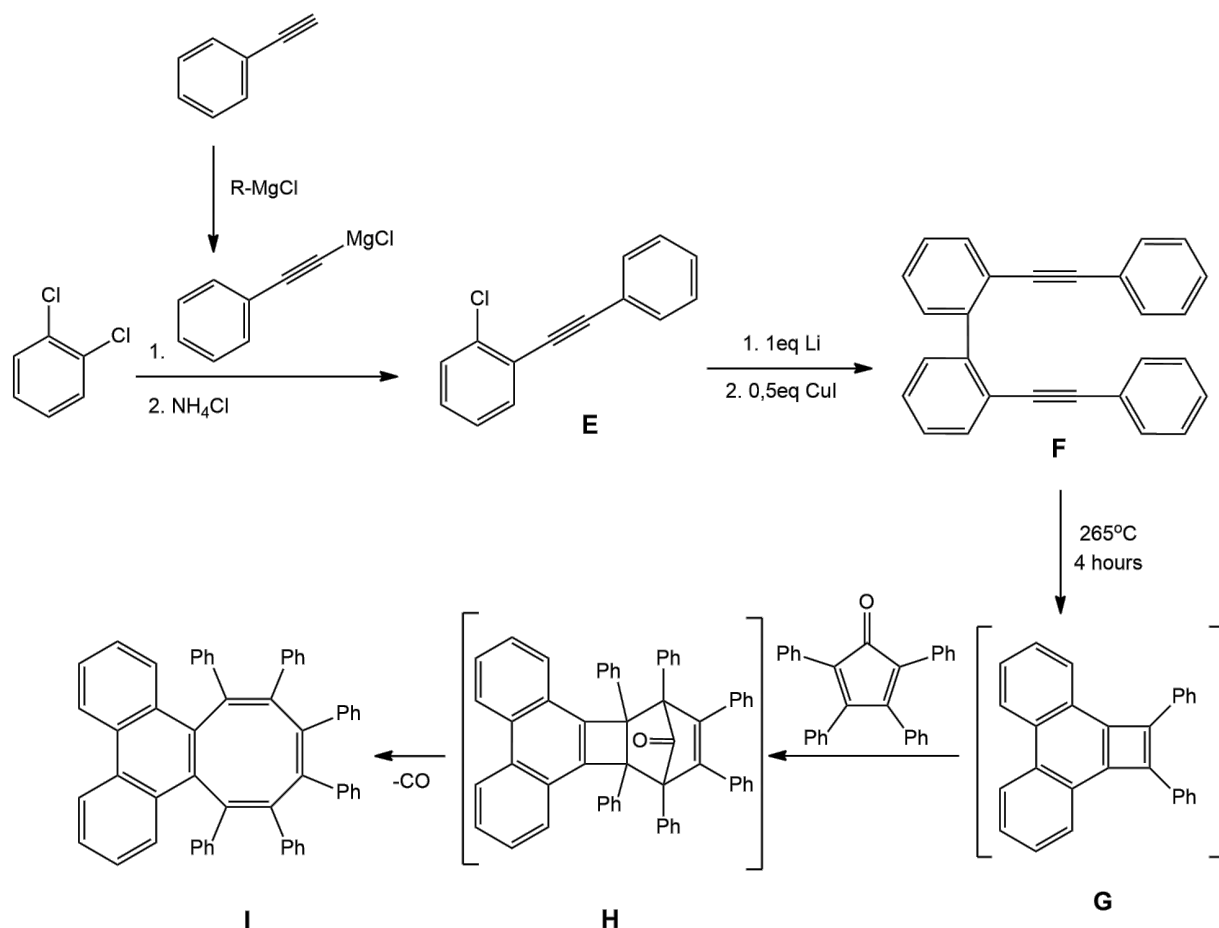
3. Димеризация циклобутадиена протекает как [2+2]-циклоприсоединение с образованием в качестве неустойчивого интермедиата конденсированного трицикла **C**, который далее перегруппировывается в устойчивый циклооктатетраен **D**:



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 $C\equiv N$ -кислотностью, поэтому легко теряет протон при взаимодействии с $RMgCl$, превращаясь в новое магнийорганическое соединение – реактив Июича. 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:

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

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

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

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

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

7. После добавления меллитина концентрация **X** станет равна $4.1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Пусть в равновесии дополнительно образуется x моль/л тетрамера (**X**)₄: 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 $x = 2.24 \cdot 10^{-7} \text{ M}$. Точным решением исходного уравнения получается ответ $2.31 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ (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 pH – **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:

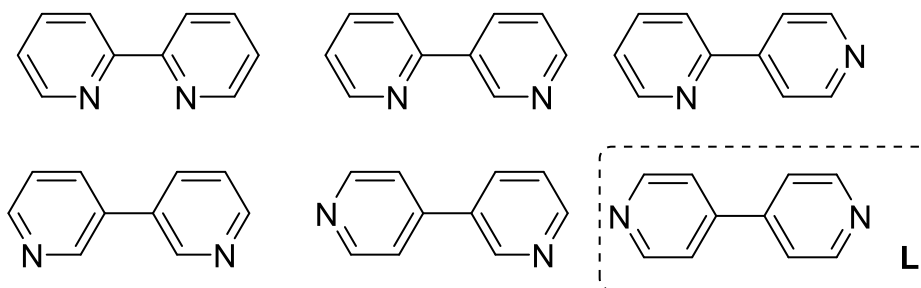
$$m = 0.0128 \cdot 14.007 + 0.06402 \cdot 12.011 + 0.05122 \cdot 1.008 = 1.000 \text{ г}.$$

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. π - π стэкинг.

4. Определим соотношение C:H:N для 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: $818.75 - 4 \cdot (14.007 + 3 \cdot 15.999) - 10 \cdot 12.011 - 8 \cdot 1.008 - 2 \cdot 14.007 = 414.55 \text{ г/моль}$. Такая масса не может приходиться на 1 атом металла, а заряд 4 нитрат-ионов могут компенсировать 2 двухвалентных катиона. Их молярная масса составит $414.55/2 = 207.27 \text{ г/моль}$ – 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 атомов 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 **X₂** 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** – $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

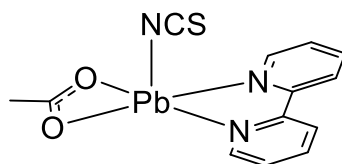
6. В структуре $\text{Pb}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{SCN})(\text{NO}_3)$ каждый бипиридил – мостиковый (то есть образует две связи с атомами свинца), каждый роданид – мостиковый (образует две связи с атомами свинца), каждый нитрат – мостиковый и координируется к 2 атомам свинца парами атомов 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. **X₄** – $\text{Pb}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{SCN})(\text{CH}_3\text{COO})$.

Структурная формула **X₄**:



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 **X₁–X₃** – **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 **X₄** – **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

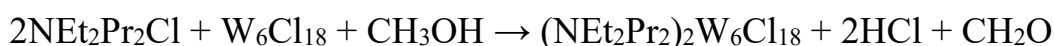
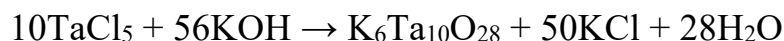
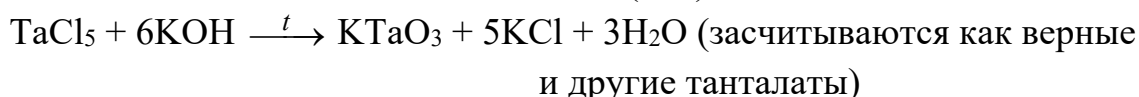
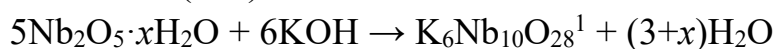
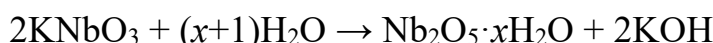
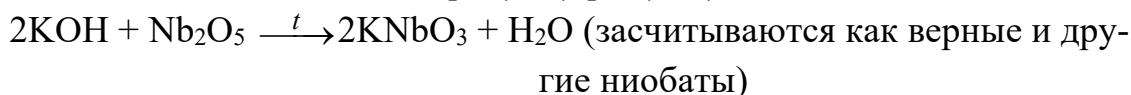
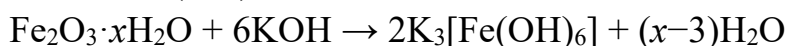
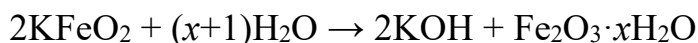
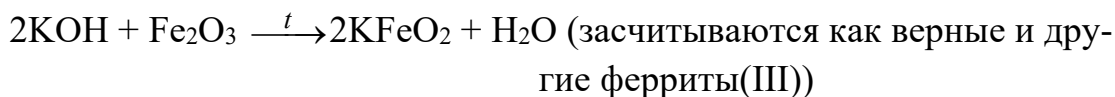
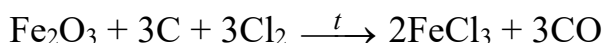
Трихлориды сложного олигомерного строения в 6 периоде могут быть характерны для Ta, W, Re. Про первые два элемента известна склонность к образованию октаэдрических кластеров в низких степенях окисления, тогда как про тригалогенида рения – образование тримерных субъединиц. В случае тантала и вольфрама, 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:

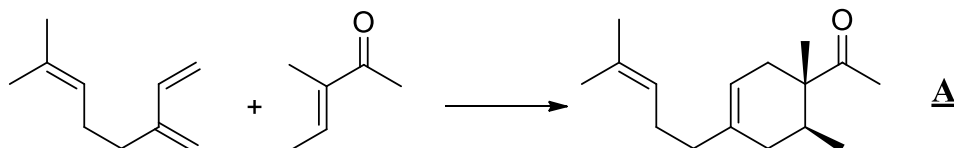
1. 4 вещества (Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , TaCl_5 , WCl_6) – по 1,5 балла, последняя формула – 2,5 балла. Всего 8,5 баллов.

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

Задача 3. В получении ароматов

Решение

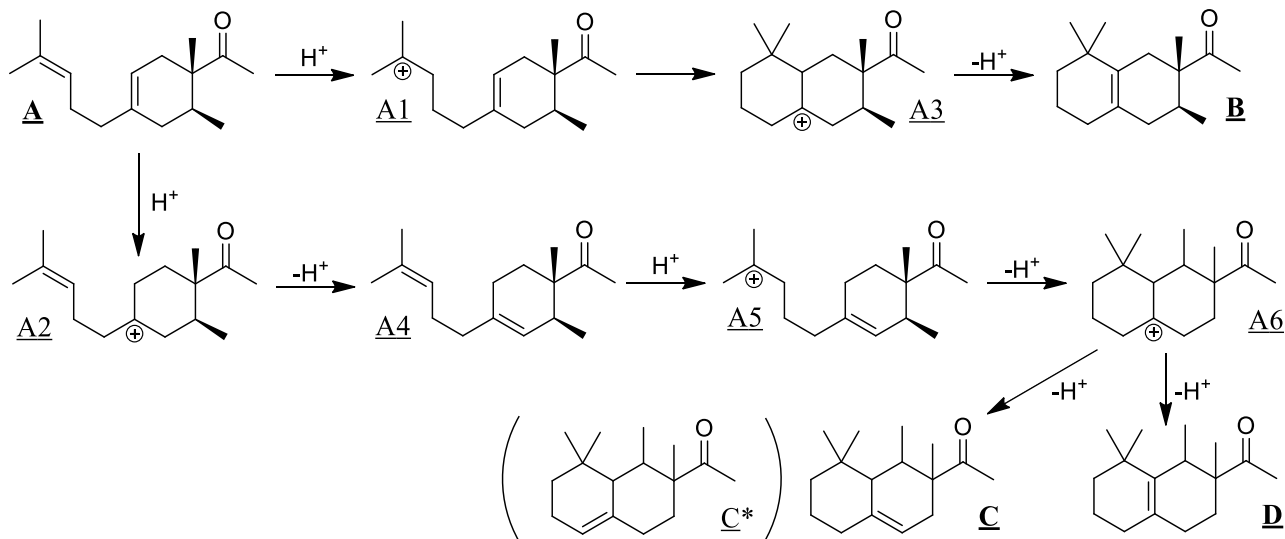
1. В ходе реакции Дильса-Альдера происходит образование замещённого циклогексена. На относительное положение заместителей в шестичленном цикле – карбонильной группы и фрагмента $\text{CH}_2\text{-R}$ – указывает структура промежуточного вещества в цепочке ниже:



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.

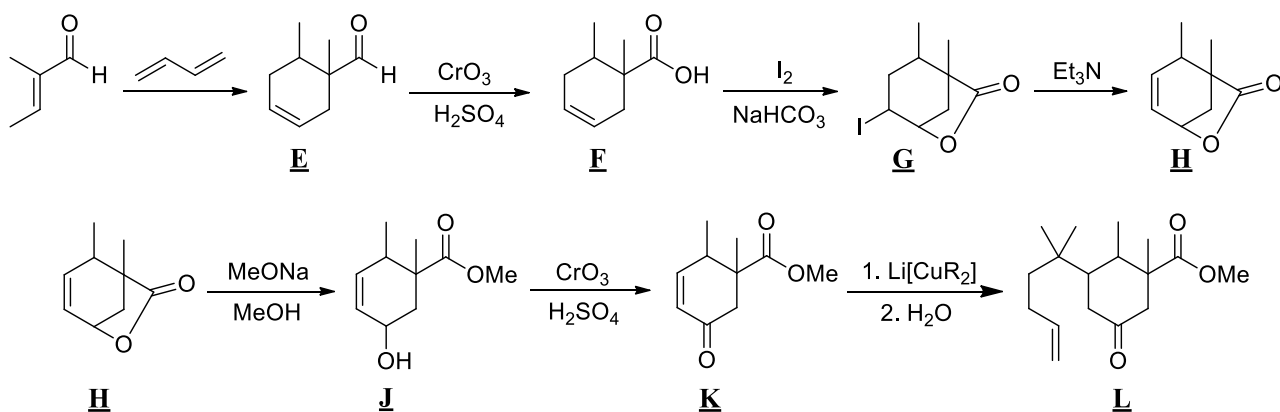
¹ Ниобаты в растворе присутствуют в зависимости от pH также в виде гексаниобат-ионов ($\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$).

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.

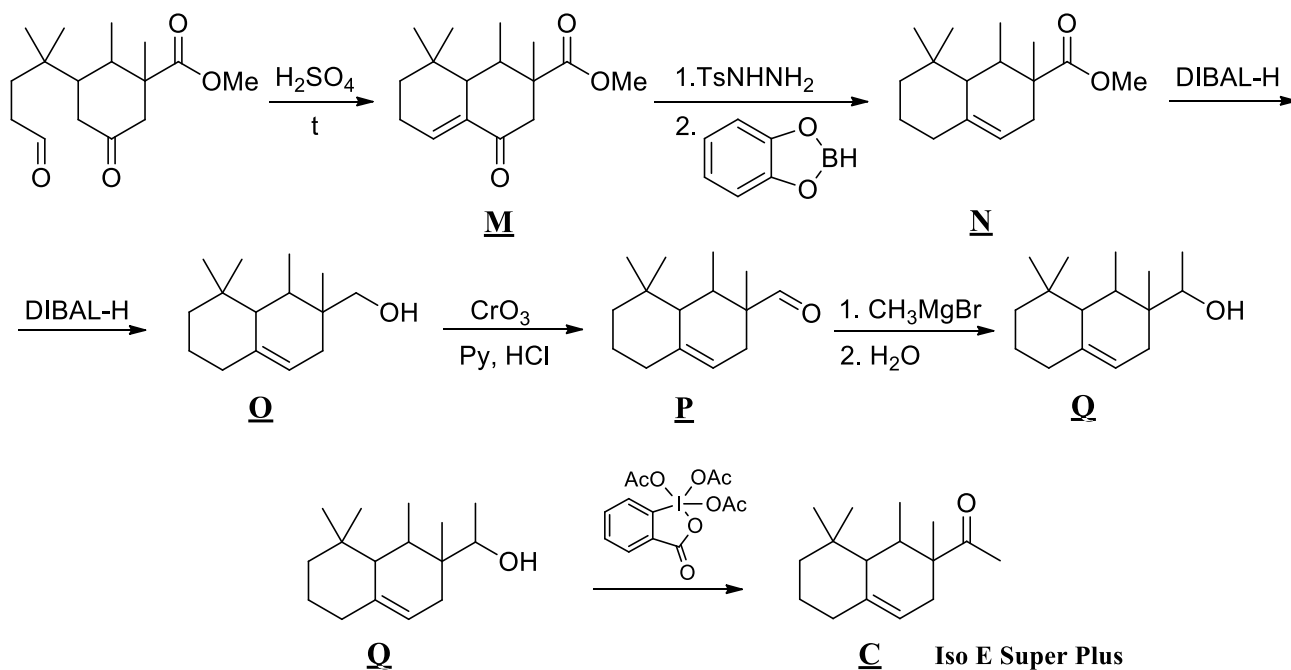


3. Молекулы соединений **B** и **D** содержат по 2 хиральных центра и имеют по $2^2 = 4$ стереоизомера. Молекула **C** содержит 3 асимметрических атома углерода и имеет $2^3 = 8$ стереоизомеров.

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.



Дикarbонильное соединение при нагревании в серной кислоте вступает в реакцию альдольно-кroтоновой 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. Плавясь 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 $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$. Триглицерид образован из глицерина ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) и 3 молекул миристиновой кислоты ($\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}$, или $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$) в результате отщепления трёх молекул воды. Тогда брутто-формула вещества будет $\text{C}_{45}\text{H}_{86}\text{O}_6$. Рибоза – это пентоза состава $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$. Тогда ксилит будет иметь формулу $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5$.

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

Вещество	$\Delta_{\text{пл}}H^\circ / \text{кДж моль}^{-1}$	$\rho / \text{г см}^{-3}$	$M / \text{г моль}^{-1}$	$Q_{\text{уд}} / \text{Дж г}^{-1}$	$Q_{\text{в}} / \text{Дж мл}^{-1}$
<i>n</i> -эйкозан	67.8	0.78	282.6	240	187
триглицерид миристиновой 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 $T_{\text{макс}} dr/dT = 0$. Для поиска максимума данной функции удобнее работать с её логарифмом, потому что логарифм – монотонно возрастающая функция:

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

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

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

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

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

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

Расчёт с подстановкой в формулу известных значений даёт:

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

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

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

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

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 K и 407.6 K и описанием этих данных уравнением Аррениуса, что даёт близкий результат в первом случае и ошибку порядка 2 кДж моль⁻¹ 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**.