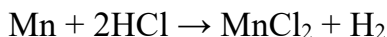


10 класс

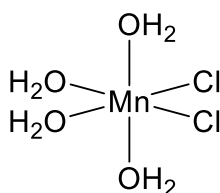
Задача 1. Таинственные комплексы

Решение

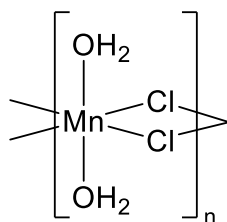
1. Очевидно, $A - MnCl_2$. Уравнение реакции:



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:



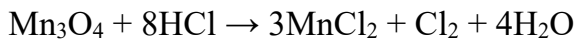
По описанию структуры, A_2 имеет следующее строение:



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 .

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

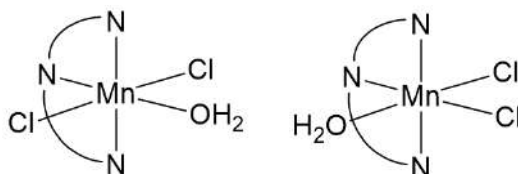
$$48.044x + 216.198y = 157.45y + 87.22x$$

$$58.748y = 39.176x$$

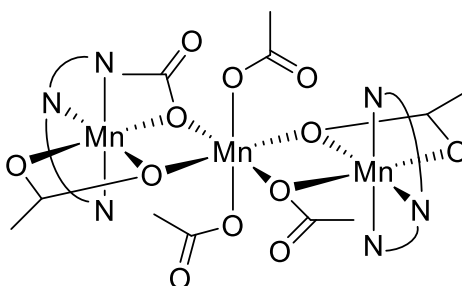
$$1.5y = x.$$

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**.

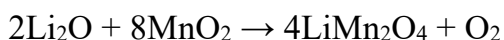
При взаимодействии гидроксида лития с Al_2O_3 образуются алюминаты. Записав их состав в виде смешанных оксидов $x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3$, определим соотношение оксидов: для вещества **A** $\omega(\text{Al}) = 54y/(30x+102y) = 0,5$; $y = 5x$, значит формула **A** – LiAl_5O_8 . 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 ($2\text{M}_1 : 3\text{Cl}_2$) 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 – $\text{Li}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$.

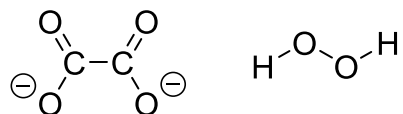
2. По аналогии с LiCoO_2 , эти вещества могут быть использованы в качестве материалов для анодов в литий-ионных аккумуляторах.

3. Уравнения реакций:

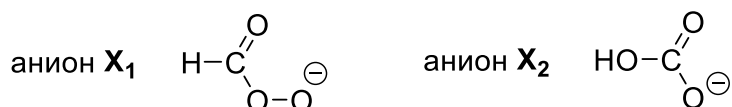


4. Исходя из данных, приведенных в первом абзаце задачи, можно установить простейшую формулу **X** – LiHCO_3 . Однако это вещество не подходит по описанию реакции с раствором перманганата калия. Подбирая газовую смесь с молярной массой 40

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

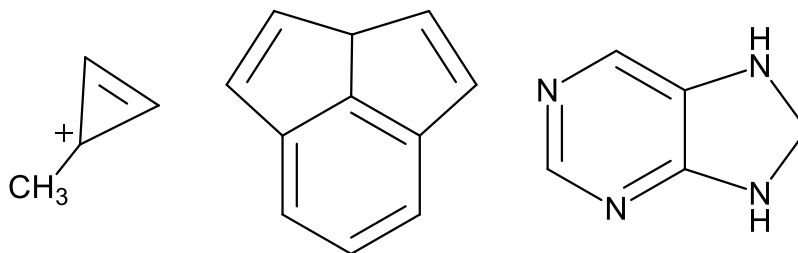
1. К ароматическим системам относятся:

– 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);

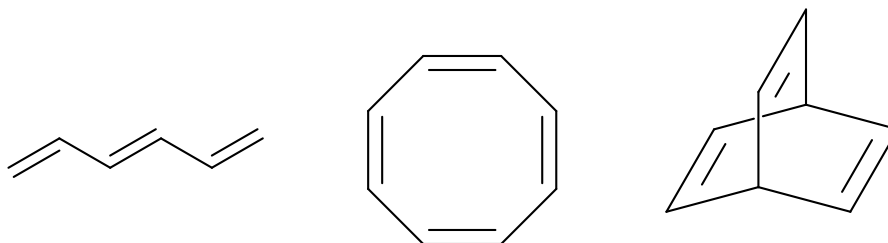
– азотсодержащее гетероциклическое соединение (удовлетворяет всем представленным критериям правилам Хюккеля при $n = 1$). Неподеленные электронные

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

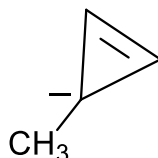


К неароматическим системам относятся:

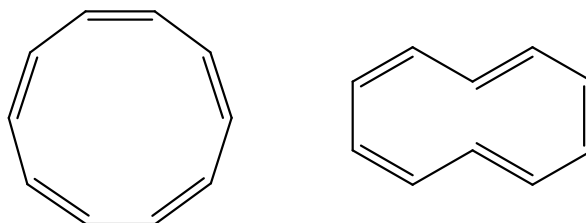
- Гексатриен-1,3,5 (нет замкнутой системы сопряженных связей);
- циклооктатетраен-1,3,5,7 (неплоский, существует в конформации «ванна»);
- бициклический углеводород «баррелен» (неплоский).



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



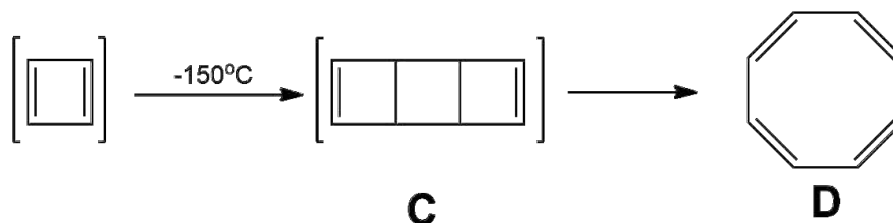
2. Структуры полностью *цис*- и *транс*-,*цис*-,*цис*-,*транс*-,*цис*-циклодекапентаена представлены ниже:



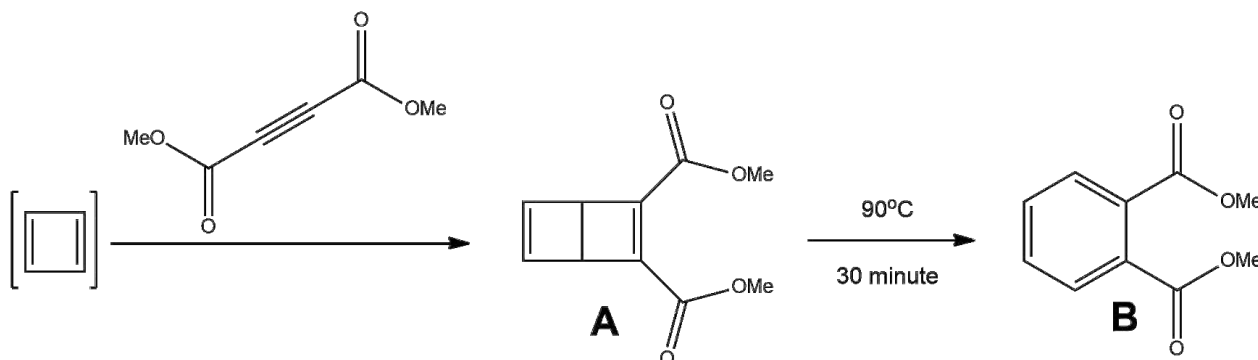
Сtereoизомер, в молекуле которого конфигурация всех двойных связей *цис*, должен быть ароматичным в полном соответствии с правилом Хюккеля, однако он неароматичен из-за неплоского строения. Чтобы объяснить этот факт, рассмотрим валентный угол в таком изомере. Рассчитать угол в правильном n -угольнике 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.

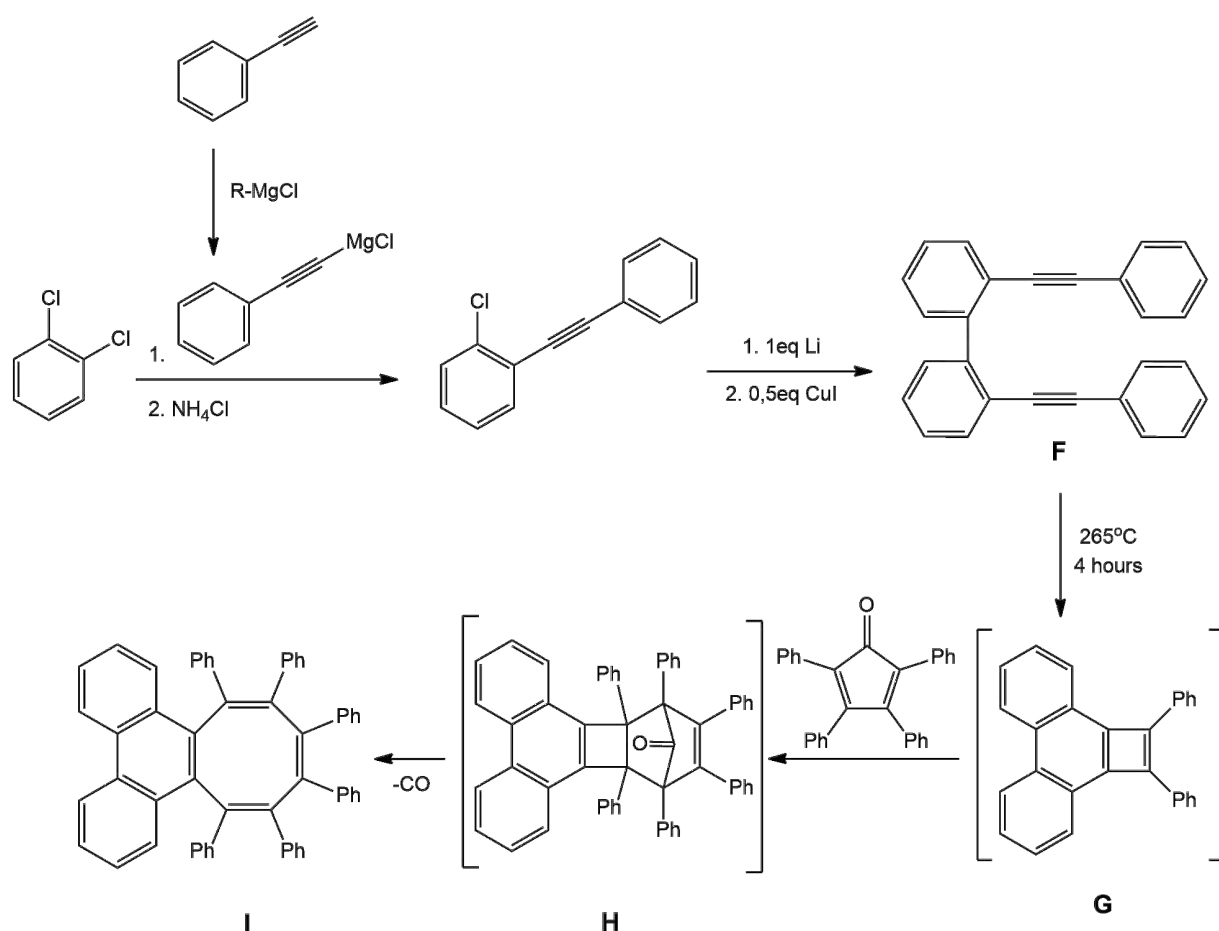
3. Димеризация циклобутадиена протекает как [2+2]-циклоприсоединение с образованием в качестве неустойчивого интермедиата конденсированного трицикла **C**, который далее перегруппировывается в устойчивый циклооктатетраен **D**:



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 CH -кислотностью, поэтому легко теряет протон при взаимодействии с $RMgCl$, превращаясь в новое магнийорганическое соединение – реактив Йоичи. 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 $[H^+] = 3.19 \cdot 10^{-11} \text{ М}$, то есть $\text{pH} = 10.50$. 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**.