

## Решения заданий муниципального этапа ВсОШ 2023-24, Липецкая область

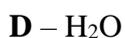
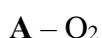
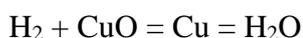
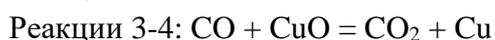
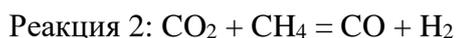
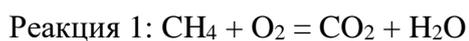
### 11 класс

#### Задача 11-1. Магическое число 18

Газовая смесь состоит из двух газов – **A** и **B**, причём  $M_A = 2M_B$ . Эти газы могут реагировать друг с другом в соотношении 2 к 1, давая 2 продукта – **C** и **D** (*реакция 1*) в соотношении 1 к 2, которые также являются газами в условиях проведения реакции. Газы **C** и **B** также могут реагировать друг с другом, но в соотношении 1:1. В результате этой реакции получаются другие газы – **E** и **F** (*реакция 2*). Известно, что, если пропустить эквимольную смесь **E** и **F** массой 0.150 г через раскаленный оксид меди (II), изменение массы твердого остатка будет равно  $\Delta m = -0.16$  г (*реакции 3,4*).

1. Определите газы **A** – **F**, если известно, что при пропускании 2.24 л (н.у.) любого из газов **E** – **F** через раскаленный оксид меди (II)  $\Delta m = -0.16$  г. Напишите уравнения упомянутых реакций.

По уменьшению массы твердого остатка оксида меди можно сказать, что происходит восстановление, т.к. при таких условиях не происходит образования каких либо летучих соединений меди, а так же по подсказке из 1-го вопроса (где мы рассчитываем, что  $n(\text{газа}) = 0.1$  моль для изменения  $\Delta m = 0.16$  г), при этом оксид меди теряет атом кислорода, следовательно, можно рассчитать  $M_{\text{смеси}} = m/n = m/(\Delta m/A(O)) = 0.150/(0.16/16) = 15$  г/моль  $\Rightarrow$  суммарная молярная масса  $M = M_E + M_F = 15 \cdot 2 = 30$  г/моль. Зная, что эти газы получаются в реакциях и участвуют в восстановлении меди из ее оксида, можно предположить только одну пару веществ: CO и H<sub>2</sub>. Т.к. по условию они получаются в ходе эквимольной реакции B и C, можно предположить 2 такие реакции: 1)  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$  и 2)  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$

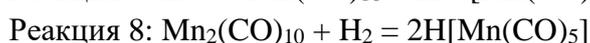
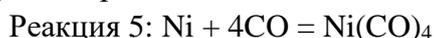


(То, что CO – именно вещество E, а не F, понятно из п.2 задачи)

Газ **E** может образовывать соединения с металлами, реагируя с некоторыми переходными элементами, например с никелем – вещество **G** (*реакция 5*) или с их соединениями, например, хлоридом марганца – вещество **H** (*реакция 6*). Еще более интересное соединение – **J** образуется при реакции **H** с натрием в некоторых безводных растворителях (*реакция 7*). А если проводить реакция **H** с **F** в автоклаве, образуется **K** (*реакция 8*).

2. Определите соединения **G** – **K** и напишите уравнения *реакций* 5-8. При определении состава этих соединений учитывайте правило Сиджвика: сумма числа валентных электронов центрального атома и электронов, поставляемых всеми лигандами, участвующими в образовании координационной связи, равна 18, а каждый из рассматриваемых лигандов предоставляет пару электронов.

Здесь описаны реакции образования карбонильных комплексов. Идет описание следующих реакций:



Состав комплексов определяется правилом Сиджвика (18 электронов).

Помимо соединений типа **H** – **K**, у марганца существуют соединения, содержащие **E**, более сложного и интересного состава. Например, для получения одного из таких веществ сначала получают **L** реакцией (9) циклопентадиенила натрия с хлоридом марганца. Затем получившееся соединение вводят в реакцию с **E** под давлением и температурой 105°C – получая **M** ( $\omega_{\text{Mn}}=28.351\%$ ) и радикал **P** (реакция 10). И последняя стадия синтеза соединения **O** – реакция **M** с NaHMDS при нагревании в безводном растворителе (реакция 11).

3. Определите соединения **L** – **P**, если известно, что в **O** содержится натрий, а  $\omega_{\text{Mn}} = 24.444\%$ , а в составе второго продукта реакции не содержится азот. Подтвердите состав расчетами. Приведите уравнения реакций 9-11. В записи формул веществ можно использовать Cp – сокращение для циклопентадиенила.

Примечание:

1. NaHMDS –  $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$
2. Циклопентадиенил – анион, образующийся при отрыве протона от циклопентадиена.



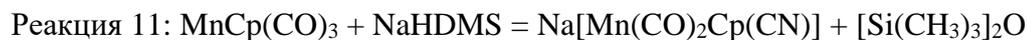
Очевидно из условия, что **M** содержит марганец, CO (**E**) и, возможно циклопентадиенил-анион. Вычитая из 194 г/моль  $M(\text{Mn})$  и комбинируя молярные массы лигандов, а так же основываясь на правиле Сиджвика, получим  $\text{MnCp}(\text{CO})_3$ . Так же по условию, второй продукт – радикал, и, исходя из вычисленного состава **M**, логично предположить, что **P** –  $\text{Cp}\cdot(\text{C}_5\text{H}_5\cdot)$ . Таким образом, реакция 10 следующая:



Рассчитаем  $M(\text{O}) = 55/0.24444 = 225$  г/моль. Очевидно, в составе есть марганец, CO и Cp, так же, вероятно, атомы азота, что было сказано в условии. Рассчитаем:

$225 - 55 (M_{\text{Mn}}) - 65 (M_{\text{Cp}}) - 23 (A_{\text{Na}}) = 82$  г/моль и известный состав  $\text{Na}[\text{MnCp}]...$  Далее можно предположить наличие CO групп и лигандов, которые содержат азот:  $\text{N}_2$ ,

NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, CN, NH<sub>3</sub>, CNO. Очевидно, что CNO и NO<sub>x</sub> группы не могут присутствовать, так же известно, что комплексы с молекулярным азотом не характерны для марганца, остается CN и NH<sub>3</sub>. Рассчитаем состав, вычитая молярные массы CO из найденной общей молярной массы: 82-28 = 54, 54-28 = 26. 26 = M(CN) => состав Na[MnCp(CO)<sub>3</sub>(CN)]



**L** – MnCp<sub>2</sub>

**M** – MnCp(CO)<sub>3</sub>

**O** – Na[MnCp(CO)<sub>3</sub>(CN)]

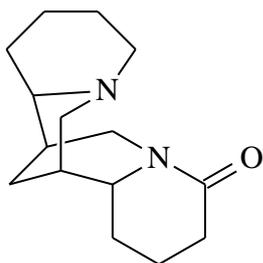
**P** – Cp.

Система оценивания:

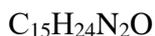
Пункт 1	Определение газов <b>A – F</b> – по 0.5 балла	3 балла
	Уравнения реакций 1 – 4 – по 0.5 балла	2 балла
Пункт 2	Определение соединений <b>G – K</b> – по 1 баллу	4 балла
	Уравнения реакций 5 – 8 – по 1 баллу, в случае не уравненной реакции, баллы выставляются с коэффициентом 0,5	4 балла
Пункт 3	Определение соединений <b>L– P</b> с расчетами – по 1 баллу, без приведенных расчетов баллы выставляются с коэффициентом 0.5	4 балла
	Уравнения реакций 9 – 11– по 1 баллу	3 балла
	ИТОГО:	20 баллов

Задача 11-2. И снова стереохимия

1. Ниже представлена структурная формула алкалоида, встречающегося в некоторых растениях семейства Бобовые.



1) Напишите брутто-формулу этого вещества.

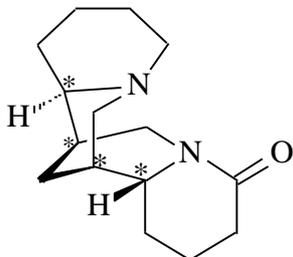


2) Какие свойства – кислотные или основные – характерны для него? За счёт какого атома (каких атомов)? Мотивируйте ответ.

Основные – за счёт атома азота, который на рисунке выше (точнее, за счёт неподелённой пары электронов этого атома). Неподелённая пара второго (амидного) атома азота участвует в сопряжении с карбонильной группой, делокализована, поэтому амидный азот основных свойств не проявляет.

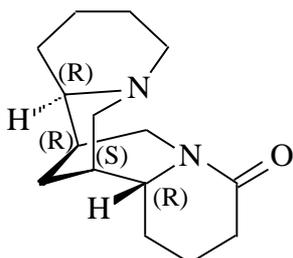
3) Сколько асимметрических атомов углерода содержит молекула этого алкалоида? Отметьте их звёздочками. Какое число стереоизомеров теоретически возможно для него?

Структурная формула одного из встречающихся в природе изомеров (с указанием стереохимии) приведена ниже. Определите абсолютную конфигурацию (R или S) каждого хирального центра, укажите её у соответствующих атомов.



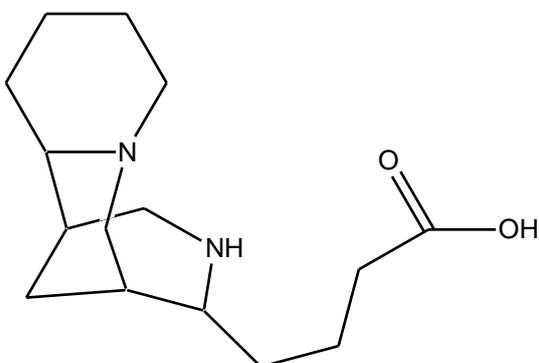
4 асимметрических атома углерода. Теоретическое число стереоизомеров  $2^4=16$ . (Впрочем, из-за наличия каркасной структуры скорее всего не все они могут в реальности существовать).

Абсолютная конфигурация хиральных центров определяется по правилам, изложенным, например, в пособии «Органическая химия для олимпиадников» (авторы О.Г.Сальников, В.Н.Конев), а также в других учебниках органической химии.

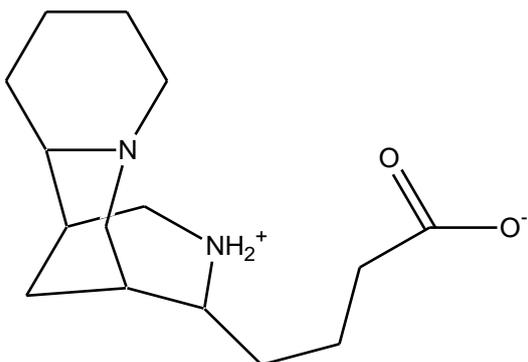


4) Напишите структурную формулу продукта гидролиза этого алкалоида (можно без учёта стереохимии).

Гидролиз этого вещества возможен только по амидной связи. В результате появятся свободные амино- и карбоксильная группы:



Допустима также запись в виде биполярного иона:



Система оценивания:

П.1 – 1 балл за правильную брутто-формулу.

П.2 – 1 балл за основные свойства, 1 балл за указание на правильный атом азота, 2 балла за правильное объяснение, всего 4 балла.

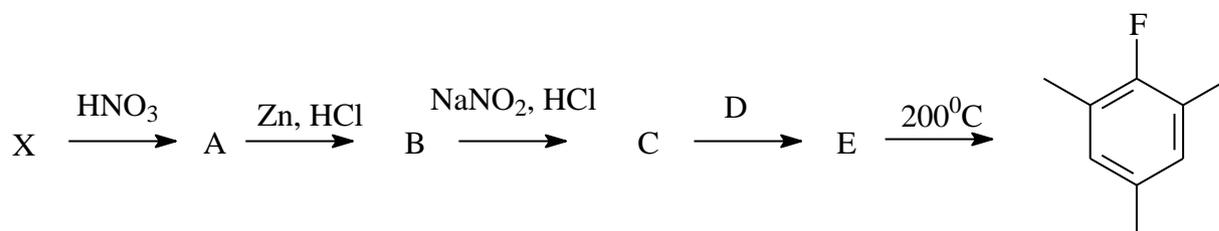
П.3 – 1 балл за правильное число асимметрических атомов углерода, 1 балл за число изомеров, по 1 баллу за конфигурацию каждого из 4 хиральных центров. Всего 6 баллов.

П.4 – 1 балл за правильный продукт гидролиза.

Всего 12 баллов.

Задача 11-3. Как фторируют ароматику?

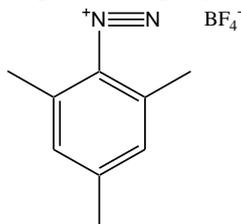
С углеводородом X выполнили следующие последовательные реакции:



1) Напишите структурные формулы веществ А-Е, X.

Подобные цепочки превращений часто бывает удобнее расшифровывать справа налево (ретросинтетический анализ). Применим такой подход.

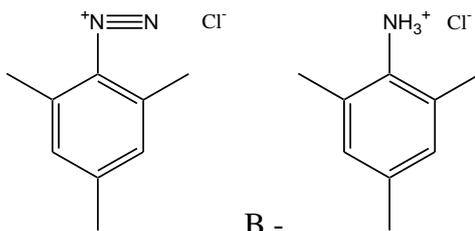
Фторпроизводные аренов образуются при нагревании тетрафторборатов диазокатионов, в



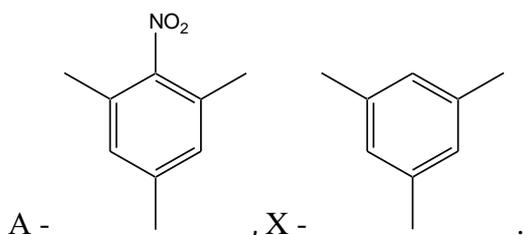
таком случае E –

Стадия получения C из B представляет собой реакцию диазотирования с образованием хлорида катиона диазония. Тогда получение E из C сводится к замене аниона на тетрафторборат, а D –  $\text{H}[\text{BF}_4]$  (в структурной формуле должно быть отражено

тетраэдрическое строение аниона; принимается также соль этой кислоты, а также запись формулы без квадратных скобок).



В таком случае С - , В - (с учётом условий).



А - , Х - .

2) Приведите тривиальное название Х.

Мезитилен

3) Нужно ли на первой стадии использовать нитрующую смесь, или достаточно концентрированной азотной кислоты? Мотивируйте ваш ответ.

Мезитилен в реакциях электрофильного замещения, в частности, нитрования, активирован наличием трёх электронодонорных заместителей, поэтому скорость реакции достаточно высока при использовании азотной кислоты.

Система оценивания:

П.1. Структурные формулы 6 веществ – по 2 балла (для  $\text{HBF}_4$  без структурной формулы 1 балл, за вещество В в виде свободного амина, а не соли, 1 балл), всего 12 баллов.

П.2 1 балл

П.3 2 балла за правильный ответ с объяснением (без объяснения 0,5 балла)

Всего 15 баллов.

Задача 11-4. И ни одной химической формулы...

Константа равновесия некоторой реакции при температуре 300 К выше, чем при температуре 400 К, в 2,7 раза.

1) Экзо- или эндотермической является эта реакция? Обоснуйте ваш ответ.

С ростом температуры константа равновесия уменьшается, что, в соответствии с принципом Ле-Шателье, характерно для экзотермических реакций.

2) Вычислите стандартную энтальпию этой реакции, считая, что она не зависит от температуры.

Из уравнения изобары Вант-Гоффа

$$\Delta H = \frac{RT_1T_2 \ln(K_2/K_1)}{T_2 - T_1} = \frac{8,314 \cdot 300 \cdot 400 \ln(1/2,7)}{400 - 300} = -9909 \text{ Дж} \approx -9,9 \text{ кДж}$$

Начальная скорость этой же реакции при одних и тех же концентрациях реагентов при 400 К в 1000 раз выше, чем при 300 К.

3) Определите средний температурный коэффициент скорости этой реакции в данном интервале температур.

По правилу Вант-Гоффа,  $(v_2/v_1) = \gamma^{(T_2 - T_1)/10}$ ;  $1000 = \gamma^{10}$ ;  $\gamma \approx 2$  (более точно  $10^{0,3} = 1,995$ , ответ 2 засчитывается)

4) Вычислите энергию активации этой реакции.

Отношение скоростей при одинаковых концентрациях реагентов равно отношению констант скоростей. Для двух разных температур можно записать систему из 2 уравнений:

$$k_1 = Ae^{-E_a/RT_1},$$

$$k_2 = Ae^{-E_a/RT_2}$$

Разделив одно уравнение на другое и проведя несложные преобразования, получим выражение энергии активации:

$$E_a = \frac{RT_1T_2 \ln(k_2/k_1)}{T_2 - T_1} = \frac{8,314 \cdot 300 \cdot 400 \ln 1000}{400 - 300} = 68917 \text{ Дж/моль} \approx 68,9 \text{ кДж/моль}$$

Система оценивания:

П.1 2 балла (правильный ответ без обоснования – 0,5 балла)

П.2 3 балла за расчёт с правильным ответом (допускается размерность Дж/моль или кДж/моль)

П.3 2 балла за расчёт с верным ответом

П.4 3 балла за расчёт с верным ответом

Всего 10 баллов.