

Муниципальный этап ВсОШ, 2023-24 год, Липецкая область

11 класс

Задача 11-1 (20 баллов).

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 эквимолярную 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.

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.

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** ($\omega_{Mn} = 28.351\%$) 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 $\omega_{Mn} = 24.444\%$, 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:

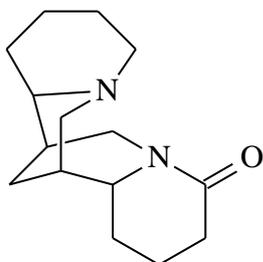
1. NaHMDS – $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$

2. Циклопентадиенил – анион, образующийся при отрыве протона от циклопентадиена.

Задача 11-2 (12 баллов)

И снова стереохимия

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

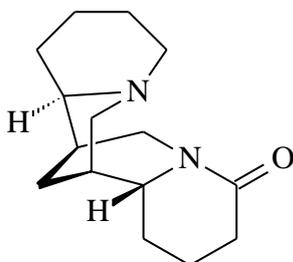


1) Напишите брутто-формулу этого вещества.

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

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.

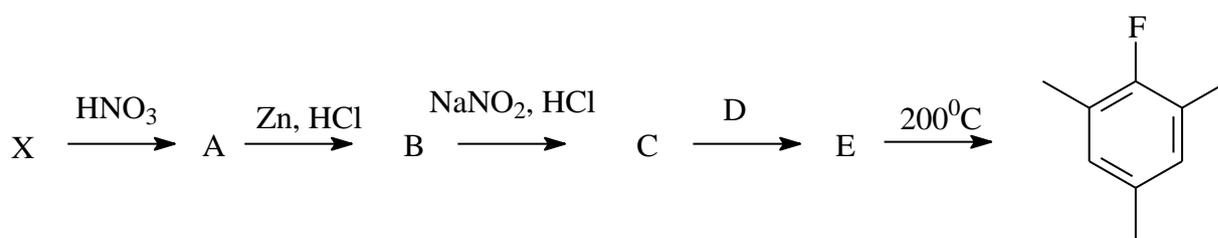


4) Напишите структурную формулу продукта гидролиза этого алкалоида (можно без учёта стереохимии).

Задача 11-3 (15 баллов)

Как фторируют ароматику?

С углеводородом X выполнили следующие последовательные реакции:



- 1) Напишите структурные формулы веществ А-Е, Х.
- 2) Приведите тривиальное название Х.
- 3) Нужно ли на первой стадии использовать нитрующую смесь, или достаточно концентрированной азотной кислоты? Мотивируйте ваш ответ.

Задача 11-4 (10 баллов)

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

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.
- 4) Вычислите энергию активации этой реакции.

Примечания. Константы равновесия K_1 и K_2 при температурах T_1 и T_2 связаны с энтальпией химической реакции уравнением изобары Вант-Гоффа:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Константа скорости реакции связана с энергией активации уравнением Аррениуса:
 $k = A e^{-E_a/RT}$, где A – величина, постоянная для данной реакции при не слишком широком интервале температур; E_a – энергия активации.