ТЕКСТЫ ОЛИМПИАДНЫХ ЗАДАНИЙ РЕГИОНАЛЬНОГО ЭТАПА ВСЕРОССИЙСКОЙ ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ

(для участников)

1 тур

2022–2023

Теоретический тур

Одиннадцатый класс

Задача 11-1

Изомерные комплексы молибдена

Карбонильные комплексы переходных металлов и их производные представляют большой интерес с точки зрения органического катализа. Один из таких комплексов – **X** – был синтезирован из гексакарбонила молибдена посредством нескольких последовательных реакций замещения.

1. а) Установите формулу комплекса, если известно, что:

- комплекс – моноядерный,
- массовая доля молибдена равна 21.6%,
- в комплексе – лиганды только двух типов: CO и PR_3, где R – алкил,
- комплекс имеет пространственные изомеры.

б) Укажите валентность и степень окисления металла в комплексе **X**.

2. Сколько пространственных изомеров есть у данного комплекса? Какой из них самый устойчивый? Кратко объясните.

3. Менее устойчивый изомер, $\mathbf{X_1}$, получили по реакции замещения в кипящем CH_2Cl_2 при 40 °C. Навеску $\mathbf{X_1}$ растворили в гептане, нагрели раствор до 65 °C и выдерживали его при этой температуре в течение 4 ч, при этом $\mathbf{X_1}$ превращался в более устойчивый изомер $\mathbf{X_2}$. За ходом реакции следили, измеряя оптическую плотность раствора, *D*, на определенной длине волны, при которой поглощает только $\mathbf{X_1}$. Результаты представлены в таблице.

t, ч	0	1	2	3	4
D	0.87	0.28	0.17	0.15	0.15

а) Рассчитайте константу равновесия реакции $\mathbf{X_1} = \mathbf{X_2}$.

б) Оцените энтальпию реакции изомеризации, используя средние значения энергии связи:

E(Mo–CO) = 150 кДж/моль, E(Mo–PR_3) = 100 кДж/моль.

4. Опыт, описанный в п. 3, повторили с той же навеской $\mathbf{X_1}$, но при 80 °C.

Как изменятся показания оптической плотности раствора через 1 ч и 4 ч по сравнению с первым опытом? Поставьте знаки >, < или = в соотношения

D(1 ч, 80 °C) 0.28

D(4 ч, 80 °C) 0.15

Кратко объясните (ответ без объяснения не оценивается).

5. Какой фактор – энтальпийный, энтропийный или и тот, и другой – определяет(ют) бóльшую устойчивость изомера $\mathbf{X_2}$? Объясните.

Дополнительная информация.

$D \sim C$ (C – молярная концентрация вещества в растворе)
$\Delta G° = -RT \ln K$
$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$

<u>Задача 11-2</u>

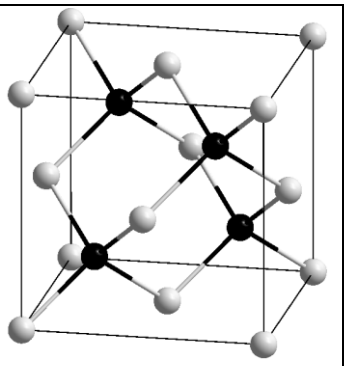
Чудес не бывает ни для тебя, ни для меня, ни для кого…
«Лабиринт фавна»
Гильермо дель Торо



На одном из практикумов по аналитической химии Студенту были выданы разноцветные порошки **A-D**, содержащие (помимо других элементов) металл **X** и неметалл **Y** в различном соотношении. Ко всем порошкам Студент добавил небольшое количество дистиллированной воды, порошок **A** не растворился. Все 4 порошка реагируют с водным раствором аммиака. Навески **B** и **C** нагрели в токе водорода, что привело к образованию металла **X**, масса исходной навески и полученного металла приведены в таблице:

Соединение	**A**	**B**	**C**	**D**
Цвет	белый	желто-зеленый	красный	оранжевый
+H_2O	-	голубой р-р	зеленый р-р	зелёный р-р
Масса навески, г		2.193	0.915	
m(X), г		0.531	0.192	
+NH_3(р-р)	бесцветный р-р	синий р-р	синий р-р	красный осадок **(E)**

Дополнительная информация:



Элементарная ячейка **A**
Плотность
$\rho = 4.145$ г/см³
Параметры ячейки:
a = b = c = 5.416 Å

- Латинские названия всех элементов, входящих в состав **C**, начинаются с одной буквы.
- **B** – гигроскопичное кристаллическое вещество, применяющееся в пиротехнике в качестве источника катионов, окрашивающих пламя в синий цвет, а также как окислитель.
- **D** и **E** содержат фрагмент ароматического гетероциклического соединения. Массовые доли некоторых элементов в составе **D** следующие: ω(C)=37.90%, ω(N)=12.63%, ω(H)=3.18%, ω(Y)=31.97%, а из 4.437 г **D** можно получить 2.978 г красного осадка **E**.

Вопросы:

1. Определите соединения **A**, **B**, **C**, **D**, **E**. Ответ подтвердите расчетом.
2. Напишите уравнения **A**, **B** и **D** с аммиаком, а также реакцию восстановления **B** в токе водорода.
3. Объясните разницу в окраске водных растворов **B** и **C**.

Задача 11-3

Крылья для тяжёлых металлов

В старину для освещения городов использовались газовые фонари. По трубам под повышенным давлением подавался «светильный газ», состоящий в основном из водорода и метана. В состав светильного газа также входил газ **X**, который реагировал с нагретым металлом **Y**, образующим основу сплава, из которого были изготовлены трубы для подачи газа, с образованием летучего вещества **A** (***р-ция 1***). Попадание паров **A** в зону горения приводило к его сгоранию с образованием красноватого налёта (***р-ция 2***), который с течением времени портил работоспособность фонаря. Сам газ **X** сгорает с образованием только газообразных продуктов.

Вещество **A** при комнатной температуре и давлении 1 атм. представляет собой оранжевую жидкость. Установлено, что, облучая раствор **A** в пиридине

ультрафиолетовым светом, можно получить соединение **B**[1] такого же качественного состава, что и **A**. При этом из 1.00 г **A** выделяется 57.2 мл газа **X** (при н. у.), который не имеет цвета и запаха. Полное термическое разложение **A** в атмосфере аргона приводит к потере 71.5 % исходной массы – единственным твёрдым продуктом разложения является серый порошок металла **Y**.

Довольно быстро новый класс соединений нашёл своё применение. В 1890 году было предложено использовать летучую жидкость **C** для выделения чистого металла **Z**, который находит широкое применение в промышленности и химической практике; в частности, его используют для изготовления сосудов для работы с газообразным фтором. Выделение металла из **C** происходит при нагревании до 180 °C, при этом из 5.00 мл жидкости (ρ = 1.32 г/см^3) удаётся выделить 2.27 г металла. При этом также выделяется газ **X** объёмом 3.46 л. Этот газ поглощается аммиачным раствором оксида серебра с образованием чёрного осадка (***р-ция 3***).

Само по себе вещество **C** разлагается при действии концентрированной азотной кислоты с образованием раствора зелёного цвета (***р-ция 4***).

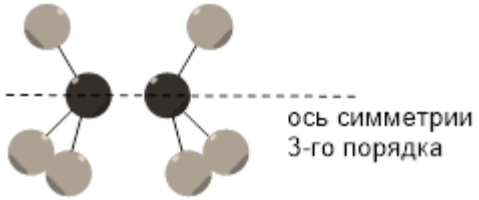
1. Рассчитайте молярную массу газа **X** и изобразите его структурную формулу.

2. Изобразите структурные формулы веществ **A** – **C**. Свои ответы подтвердите расчётами. В комплексных соединениях **A** – **C** центральные атомы удовлетворяют правилу 18 электронов. Напишите уравнения реакций ***1*** – ***4***.

Обработка вещества **A** гидроксидом бария приводит к выпадению белого

---

[1] Молекулы **B** переходят сами в себя при действии тех же операций, что и молекулы этана в заслонённой конформации (содержат ось симметрии третьего порядка, т.е. переходят сами в себя при повороте на 360°/3 = 120° вокруг данной оси, содержат те же самые плоскости симметрии):



осадка (***р-ция 5***), разлагающегося под действием кислоты с выделением газа (***р-ция 6***). Над осадком образуется раствор светочувствительной слабой двухосновной кислоты **D** (разлагается при –20 °C). Из-за необходимости проводить синтез в отсутствие света и на сильном холоде, впервые синтез **D** проводили в 1932 году долгими зимними ночами в Мюнхене, изза чего синтез был назван «синтезом полярной ночи».

Действуя на водный раствор 393 мг **D** измельчённым диоксидом марганца, можно получить 388 мг соединения **E** (***р-ция 7***). Известно, что средний межатомный угол **Y**–**Y**–**Y** в структуре **E** составляет 60°.

3. Изобразите структурные формулы **D** и **E**. Напишите уравнения реакций ***5*** – *7*.

Задача 11-4

100 лет Нобелевской премии по химии «за изобретение метода микроанализа органических веществ»
140 лет с изобретения метода Кьельдаля

Начало количественному анализу органических соединений положили французские химики Жозеф Гей-Люссак и Луи Тенар на рубеже XVIII–XIX веков. Была предложена следующая процедура анализа: сначала навеску анализируемого вещества тщательно смешивали с точно известным избыточным количеством хлората калия; во избежание взрывообразного окисления полученную смесь прессовали в небольшие таблетки, которые затем по отдельности помещали в камеру для разложения. В результате разложения образовывалась газовая смесь, по составу которой можно было установить соотношение углерода и водорода в составе анализируемого вещества. Весь хлорат калия считался полностью разложившимся.

Навеску органического вещества **A** массой 5.00 г смешали с 20.00 г хлората калия, полученную смесь разлагали в камере, заполненной азотом. После окончания реакции образовалась газовая смесь, которая частично поглощается известковой водой, при этом выпадает 18.52 г белого осадка. В оставшуюся непоглощённую газовую смесь внесли раскалённую медную

пластину; её масса увеличилась на 1.91г, после чего в смеси остался только азот.

1. По данным анализа определите простейшую формулу **A**, если в его состав входят только C, H и O. Приведите расчёты.

Метод, разработанный Гей-Люссаком и Тенаром, имел ряд недостатков. Основным было то, что результаты анализа веществ, содержавших значительные количества других элементов помимо C, H и O, отличались низкой точностью.

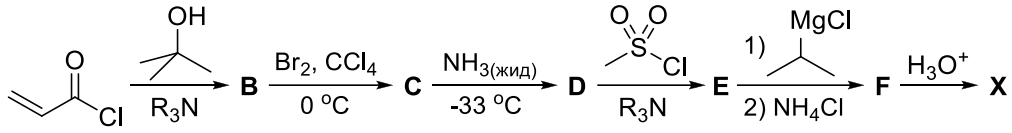
2. Почему при анализе подобных веществ по приведённому методу точность результатов значительно снижалась? Предложите уравнение реакции хотя бы одного процесса, который может к этому привести.

Одно дело – анализировать содержание углерода и водорода, и совсем другое – определять содержание азота. Один из таких методов в 1883 году предложил датский химик Йохан Кьельдаль. Согласно этому методу, сначала необходимо кипятить азотсодержащие соединения в серной кислоте в присутствии катализаторов (как правило, используется специально подготовленная смесь селена и сульфатов натрия, ртути(I) и меди(II)) до полного превращения азота в составе исследуемого вещества в сульфат аммония. Полученный раствор переносят в перегонный аппарат, добавляют к нему избыток щёлочи и кипятят; весь выделяющийся при этом аммиак (количество аммиака n_{NH_3}) поглощают раствором с известным количеством сильной кислоты (концентрация кислоты c_H, объём раствора V_H), который затем титруют стандартизованным раствором щёлочи (концентрация щёлочи c_{OH}, объём титранта V_{OH}).

3. Используя предложенные выше обозначения, выведите формулу для определения количества азота n_N по методу Кьельдаля. Примите основность кислоты за $\boldsymbol{a}$, а число OH групп на один моль щёлочи – за $\boldsymbol{b}$.

Основа современного метода микроанализа – ***пиролитического сожжения***, в ходе которого пары органических соединений сжигают в токе кислорода – была заложена австрийским химиком Фрицем Преглем, за что в

1923 году он был удостоен Нобелевской премии по химии. Важным преимуществом метода Прегля стала возможность использовать маленькую навеску (порядка миллиграммов), что значительно облегчило анализ природных соединений или продуктов многостадийного синтеза. Схема синтеза канонической α-аминокислоты **X** вместе с данными её анализа методом пиролитического сожжения приведены ниже.



Масса навески X, мг		**Поглотитель**	$Mg(ClO_4)_{2(тв)}$	$NaOH_{(тв)}$
1.31		**Изменение массы, мг**	1.17	2.64

Схема анализа навески вещества **D** массой 0.286 г по Кьельдалю приведена ниже.

$$\mathbf{D} \xrightarrow[\text{восстановители, } \Delta]{H_2SO_4,} (NH_4)_2SO_4 \xrightarrow{NaOH} NH_3 \xrightarrow[(V=35.00\text{ мл, } c=0.10\text{ М})]{HCl} \text{р-р } HCl + NH_4Cl.$$

На титрование конечного раствора соляной кислоты с индикатором фенолфталеином затратили 12.5 мл 0.060 М раствора гидроксида бария.

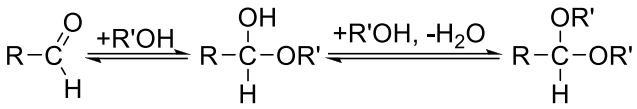
4. Приведите структурные формулы веществ **B** – **F** и **X**. Состав **D** и **X** подтвердите расчётами.

Задача 11-5

В современном органическом синтезе крайне активно используются разнообразные защитные группы. Зачастую химикам необходимо провести реакцию с определённой функциональной группой, однако при этом в исходном веществе присутствуют другие группы, которые также будут реагировать в этих условиях. Чтобы избежать этого, эти группы «защищают», превращая в какие-то другие группы, которые будут устойчивы в условиях целевой реакции. Далее проводят необходимые реакции, после чего «снимают защиту», превращая защищённые функциональные группы в исходные.

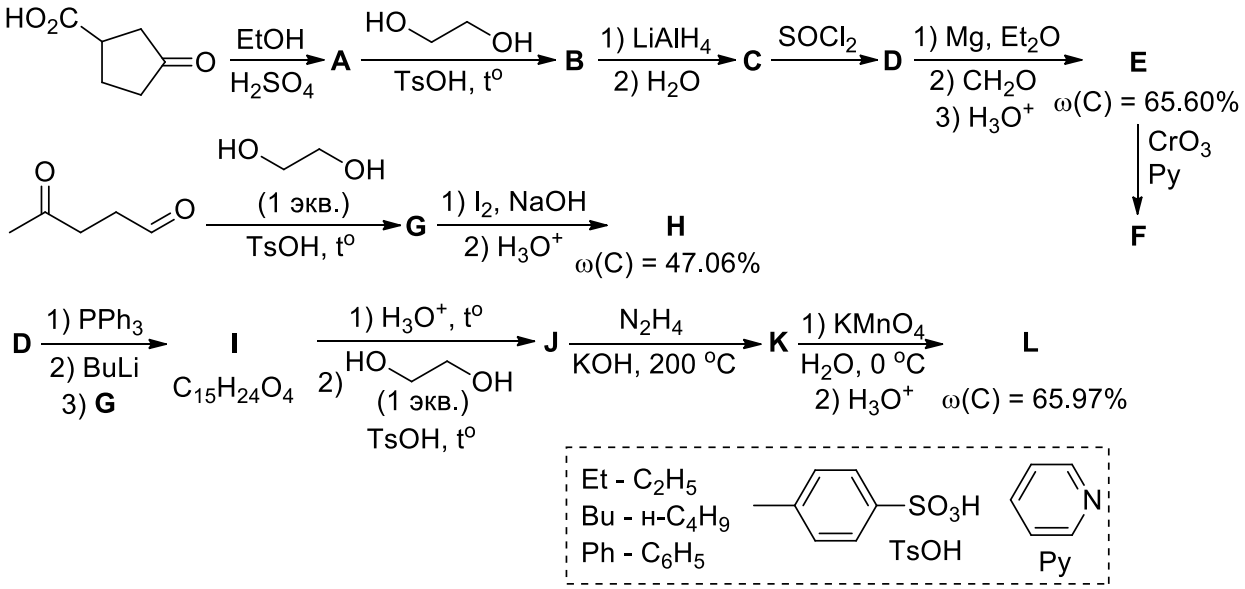
Одной из наиболее распространённых защитных групп является ацетальная группа, которую применяют для защиты альдегидов и кетонов.

Карбонильные соединения обратимо взаимодействуют со спиртами по схеме



Как правило, для проведения такого процесса берут двухатомный спирт этиленгликоль, который реагирует с карбонильными соединениями с образованием устойчивого циклического продукта. Постановку такой защиты проводят в кислой среде при удалении воды (например, используя насадку Дина-Старка или молекулярные сита). Снятие защиты тоже проводят в кислой среде, но при избытке воды.

На представленной ниже схеме превращений пр одемонстрировано использование этиленгликоля в качестве защитной группы.



1. Напишите структурные формулы соединений **A** – **L** (без учёта пространственной изомерии). Дополнительно известно, что в процессе превращения **G** в **H** образуется осадок жёлтого цвета.

2. Соединение **L** может существовать в виде трёх таутомерных форм (без учёта пространственной изомерии) : одной открытоцепной и двух циклических. Одну из этих форм Вы уже нарисовали в ответе на предыдущий вопрос. Приведите структурные формулы двух других таутомерных форм.

3. Схематично нарисуйте насадку Дина-Старка и объясните принцип её применения. Что такое молекулярные сита и для чего они используются?