



Республиканская олимпиада по химии
Заключительный этап (2021-2022).
Официальный комплект решений 10 класса

Регламент олимпиады:

Перед вами находится комплект задач республиканской олимпиады 2022 года по химии. **Внимательно** ознакомьтесь со всеми нижеперечисленными инструкциями и правилами. У вас есть **5 астрономических часов (300 минут)** на выполнение заданий олимпиады. Ваш результат – сумма баллов за каждую задачу, с учетом весов каждой из задач.

Вы можете решать задачи в черновике, однако, не забудьте перенести все решения на листы ответов. Проверяться будет **только то, что вы напишете внутри специально обозначенных квадратиков**. Черновики проверяться **не будут**. Учтите, что вам **не будет выделено** дополнительное время на перенос решений на бланки ответов.

Вам **разрешается** использовать графический или инженерный калькулятор.

Вам **запрещается** пользоваться любыми справочными материалами, учебниками или конспектами.

Вам **запрещается** пользоваться любыми устройствами связи, смартфонами, смарт-часами или любыми другими гаджетами, способными предоставлять информацию в текстовом, графическом и/или аудио формате, из внутренней памяти или загруженную с интернета.

Вам **запрещается** пользоваться любыми материалами, не входящими в данный комплект задач, в том числе периодической таблицей и таблицей растворимости. На **странице 3** предоставляем единую версию периодической таблицы.

Вам **запрещается** общаться с другими участниками олимпиады до конца тура. Не передавайте никакие материалы, в том числе канцелярские товары. Не используйте язык жестов для передачи какой-либо информации.

За нарушение любого из данных правил ваша работа будет **автоматически** оценена в **0 баллов**, а прокторы получают право вывести вас из аудитории.

На листах ответов пишите **четко и разборчиво**. Рекомендуется обвести финальные ответы карандашом. **Не забудьте указать единицы измерения (ответ без единиц измерения будет не засчитан)**. Соблюдайте правила использования числовых данных в арифметических операциях. Иными словами, помните про существование значащих цифр.

Если вы укажете только конечный результат решения без приведения соответствующих вычислений, то Вы получите **0 баллов**, даже если ответ правильный.

Решения этой олимпиады будут опубликованы на сайте www.gazcho.kz

Рекомендации по подготовке к олимпиадам по химии есть на сайте www.kazolymp.kz.

**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.
Комплект решений теоретического тура. 10 класс.**

1																	18
1 H 1.008	2 He 4.003																
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

Задача №1. Химический блиц (Моргунов А.)

1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	Всего	Вес (%)
2	3	3	4	4	2	3	21	8

Предлагаем вам сделать небольшую интеллектуальную разминку и решить следующие задачи.

1. Установите формулу оксида, в котором массовая доля кислорода равна 56.36%.

Общая формула оксида - E_2O_y . Обозначим атомную массу элемента за x

$$\frac{16y}{2x + 16y} = 0.5636$$

$$28.3889y = 2x + 16y$$

$$x = 6.19$$

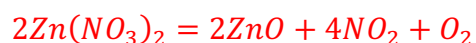
Перебор разных значений y

$y=1$	2	3	4	5	6	7
$x=6.19$	12.39	18.58	24.77	30.97	37.16	43.36

Значит это фосфор, а формула оксида P_2O_5 (2 балла)

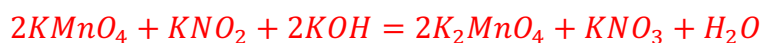
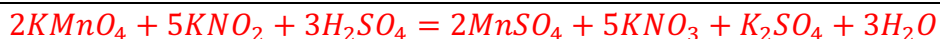
2. Запишите уравнения реакций разложения а) нитрата калия, б) нитрата цинка, в) нитрата серебра.

За каждую реакцию по 1 баллу (0 баллов без коэффициентов), всего 3 балла



3. Запишите уравнения реакций перманганата калия с нитритом калия в а) серной кислоте, б) воде, в) гидроксиде калия.

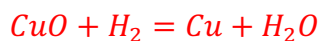
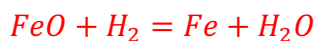
За каждую реакцию по 1 баллу (0 баллов без коэффициентов), всего 3 балла



По 0.5 б если реакции неправильные, но верно указан продукт восстановления перманганата калия

4. На полное восстановление 7.57 г. смеси оксидов железа (II) и меди потребовалось 2.24 л молекулярного водорода (при н.у.). Определите массовые доли оксидов в исходной смеси.

Запишем уравнения реакций:



2.24 л водорода при н.у. это

$$\frac{2.24\text{л}}{22.4\text{л/моль}} = 0.1 \text{ моль}$$

Допустим в смеси было x моль FeO и y моль CuO . Тогда:

$$71.85x + 79.55y = 7.57$$

$$x + y = 0.1$$

Решая систему получаем $x = 0.05$, $y = 0.05$

Тогда:

$$w(\text{FeO}) = \frac{0.05 \cdot 71.85}{7.57} \cdot 100\% = 47.46\%$$

$$w(\text{CuO}) = \frac{0.05 \cdot 79.55}{7.57} \cdot 100\% = 52.54\%$$

По 2 балла за каждую массовую долю, всего 4 балла. Если ученик использовал целые атомные массы и получил ответ 51.12 % оксида железа и 48.88% оксида меди – по 1.5 балла за каждую массовую долю.

5. «Нужно больше олеума» подумал химик. Какую массу 20% (по массе) олеума необходимо добавить к 50 г. 98% (по массе) серной кислоты, чтобы получить олеум с массовой долей в 1.804%?

При добавлении олеума протекает следующая реакция с водой из серной кислоты: (1 балл за реакцию)



При этом, поскольку в итоге образуется олеум, вся вода должна прореагировать: (1 балл за эту идею)

$$v(H_2O) = \frac{0.02 \cdot 50}{18} = \frac{1}{18}$$

Таким образом, если добавить x грамм 20% олеума, после смешения останется:

$$m(SO_3) = 0.2x - \frac{80.06}{18}$$

А общая масса раствора будет $50 + x$. Таким образом:

$$\frac{0.2x - \frac{80.06}{18}}{50 + x} = 0.01804$$

Отсюда $x = 29.38$ грамм (2 балла)

6. Запишите полную электронную конфигурацию атома меди.

2 балла за такую конфигурацию



1 балл если указана



7. Определите степени окисления каждого атома в следующих веществах: а) $K_4[Fe(CN)_6]$ б) $Na_2Cr_2O_7$ в) I_2

А) Калий +1, Железо +2, углерод +2, азот -3 (за каждую по 0.25 б, всего 1 б)

Б) Натрий +1, хром +6, кислород -2 (за натрий и кислород по 0.25 б, за хром 0.5 б, всего 1 б)

В) Йод - 0 (1 балл)

Задача №2. В чем сила? (Моргунов А.)

2.1	2.2	2.3	2.4	Всего	Вес (%)
6	8	4	5	23	11

Некоторые химические элементы обладают уникальными свойствами – можно только поражаться многообразию и красоте их соединений. Но, к сожалению, бывают и трудности. Например, по совершенно необъяснимой причине, некоторые химики, переболев коронавирусной инфекцией, начинают говорить либо **только правду** (таких мы назовем **рыцарями**), либо **только ложь** (таких мы назовем **лжецами**).

Однажды собралась компания из пяти химиков, переболевших коронавирусом. Это Антон (**А**), Богдан (**Б**), Малена (**М**), Дильназ (**Д**), Тания (**Т**). Среди них есть два рыцаря. Они обсуждали соединения элемента **X**. Если химики говорят об окислительно-восстановительных свойствах соединений, образованных из **X**, они говорят о процессах, в которых **X** изменяет свою степень окисления.

А.: Соединение **2** (содержит 32.84% **X** по массе) образуется в результате реакции **X** с желто-зеленым газом **1**, состоящим из одного элемента.

Д.: Ну, вообще-то, газ **1**, состоящий из одного элемента, – светло-зеленый. Но да, реагируя с **X** он образует **2** (содержит 34.90% **X** по массе).

М.: Ребята, вы серьезно? При комнатной температуре **1** – темно-красная жидкость (которая при испарении образует коричневый газ, но все же это жидкость), которая состоит из одного элемента и реагируя с **X** образует **2** (содержит 18.90% **X** по массе).

Б.: Господа! Заметим, что **2** способно к автопротолизу. Разве это не примечательно?

М.: Я бы сказала примечательно то, что темно-красная жидкость **1** может вступать в реакцию с хлоридом натрия с образованием желто-зеленого газа. Магия химии, ничем не меньше!

А: **X** образует оранжевый оксид **3**, массовая доля **X** в котором ровно 52.00%!

Д: Глупости! Массовая доля **X** в высшем оксиде **3** составляет 56.01%.

Т.: Хотя бы давайте согласимся, что растворяясь в кислотах, высший оксид **3** образует оранжевые растворы, а растворяясь в щелочах – желтые.

Б.: Еще чего! Растворы **3** в кислотах – светло-желтые, а в щелочах и вовсе бесцветные!

Д.: Если растворить **3** в гидроксиде натрия, получится соль **4** (содержащая 27.70% **X** и 37.50% натрия по массе), которая, вопреки ожиданиям, не проявляет сильных окислительных свойств. Поразительно, да?

А.: Ну как же так: **4** – сильный и широко применяемый окислитель.

Т.: Зачем вводить людей в заблуждение? Продукт растворения **3** в гидроксиде натрия, соединение **4** известный восстановитель!

Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.
Комплект решений теоретического тура. 10 класс.

Д.: А вы знали, что соединение **3** катализирует одну из стадий важнейшего промышленного процесса?

М.: Конечно, ведь соединение **3** катализирует процесс Борна-Габера.

А.: Элемент **X** в нулевой степени окисления образует гомолептический октаэдрический парамагнитный комплекс **5** (23.63% **X** по массе), в состав которого входит ядовитый газ **6** с плотностью по водороду равной 14.

Б.: Да, плотность по водороду газа **6** равна 14, но какой же он ядовитый? Это же основной компонент воздуха!

Д.: Вообще-то массовая доля **X** в гомолептическом (XL_6) октаэдрическом комплексе **5** слегка меньше и составляет 23.25%.

1. Определите, кто в этой компании лжет, а кто – рыцарь. Приведите вашу аргументацию и покажите ваши расчеты. *Подсказка:* попробуйте допустить, что человек говорит правду (или ложь) – приводит ли такое допущение к противоречиям? *Подсказка:* попробуйте сначала найти всех лжецов.

Единственная информация, которая у нас есть о соединении **1** исходит от Антона, Дильназ и Малены, которые, судя по всему, говорят о хлоре, фторе и бrome соответственно. Допустим Малена говорит правду. Тогда **1** – бром. Но Малена тут же говорит о том, что Br_2 вступает в реакцию с $NaCl$ с образованием Cl_2 . Такого быть не может – вытеснить галогены из галогенидов могут только более активные галогены, а бром менее активен чем хлор. Значит Малена – лжец (1 балл).

Допустим Тания говорит правду – тогда **3** – это высший оксид. Но высший оксид, растворяясь в гидроксиде натрия, никак не может быть восстановителем – элемент уже находится в высшей степени окисления. Значит Тания – лжец (1 балл).

Поймать последнего лжеца гораздо сложнее. Допустим Антон говорит правду. Тогда и по массовым долям **2** и по массовым долям **3** становится понятно, что речь идет о хrome. В нулевой степени окисления у хрома 6 электронов. Газ **6**, являющийся ядовитым по утверждению Антона, это CO . Но CO – это лиганд сильного поля, значит соединение **5** обязано быть низкоспиновым. Но шесть электронов в низкоспиновой конфигурации никак не могут приводить к парамагнитным свойствам. Получаем противоречие. Значит Антон – лжец (2 балла)

Таким образом, Богдан и Дильназ рыцари (2 балла)

Всего 6 баллов

2. Определите элемент **X** и соединения **1-5**.

Определение элемента **X** можно провести и по соединению **2**, и по соединению **3**.

Соединение **2** фторид, с общей формулой XF_n

**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.
Комплект решений теоретического тура. 10 класс.**

$$\frac{x}{x + 19n} = 0.3490$$

$$2.865x = x + 19n$$

$$1.865x = 19n$$

$$x = 10.188n$$

Проверим разные варианты значений n

n	1	2	3	4	5	6	7
x	10.188	20.376	30.564	40.752	50.94	61.128	71.316

С одной стороны можно подумать, что **X** – это фосфор, а **2** – это PF_3 . Однако, массовая доля фосфора в P_2O_5 всего лишь 43.6%. Тогда **X** это ванадий (1 балл), **1** – это F_2 (1 балл) а **2** – это VF_5 (1 балл)

Подтвердить ванадий можно и с помощью расчетов по **3**.

Определим формулу соединения **3**. В общем виде оксиды имеют формулу X_nO_m . Возьмем атомную массу **X** за x

$$\frac{nx}{nx + 16m} = 0.5601$$

$$1.785nx = nx + 16m$$

$$0.785nx = 16m$$

$$x = 20.382 \frac{m}{n}$$

Рассмотрим разные значения для n и m

n	1	1	1	1	2	2	2	2
m	1	2	3	4	1	3	5	7
x	20.382	40.764	61.146	81.528	10.191	30.573	50.955	71.337

Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.
Комплект решений теоретического тура. 10 класс.

Единственный подходящий вариант – комбинация $n = 2$ и $m = 5$, соответствующая элементу Ванадий (V).

Таким образом **3** – V_2O_5 (1 балл)

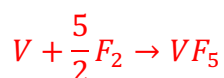
Соединением **4** является соль натрия, которая может иметь формулу $NaVO_3$ или Na_3VO_4 (проводя параллели с другими анионами с элементами в степени окисления +5). Проверки массовых долей подтверждают второй вариант: соединение **3** – это Na_3VO_4 (1 балл)

Наконец, основной компонент воздуха с молекулярной массой 28 г/моль (соединение **6**) это азот N_2 (1 балл)

Формула **5** необычна, но подтверждается массовыми долями: это $[V(N_2)_6]$ (2 балла).
Справка: это соединение было выделено при 20-25 К совместной конденсацией атомов ванадия и молекул азота.

Всего 8 баллов.

3. Приведите уравнения реакций, к которым ссылались рыцари в этой компании.

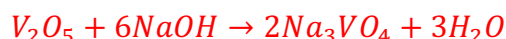


(1 балл – образование **2**)

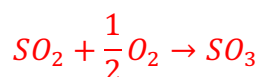


(1 балл – уравнение автопротолиза)

Растворение оксида в гидроксиде натрия (1 балл):



Пентаоксид диванадия катализирует реакцию окисления диоксида серы (1 балл)



Всего 4 балла

К компании присоединяется Санжар, который утверждает, что 1 моль соединения **3** содержит нечетное кол-во моль атомов, и **3** вступает в кислотно-основную реакцию с концентрированной азотной кислотой, образуя нитрат **7** (35.14% X по массе). А вот с концентрированной серной кислотой, **3** вступает в окислительно-восстановительную реакцию, образуя очень красивый синий раствор соли **8** (31.25% X по массе).

4. Кем является Санжар – лжецом или рыцарем? Если лжецом – обоснуйте, если рыцарем – укажите формулы **7** и **8**.

Санжар рыцарь (1 балл)

Допустим в соединении **7** один атом ванадия. Тогда на остальные атомы приходится:

$$\frac{50.94}{0.3514} \cdot 0.6486 = 94 \text{ г/моль}$$

Очевидно среди них есть атомы азота и кислорода, причем на каждый атом азота как минимум 3 атома кислорода. Нитратная группировка имеет массу 62 г/моль. Остаток в 32 г/моль может соответствовать еще двум атомам кислорода, что соответствует форме ванадия в степени окисления +5 в кислой среде в виде диоксованадия.

Итого формула **7** - VO_2NO_3 (2 балла). 0 баллов если в предлагаемой формуле нет катиона VO_2^+ .

Проводя аналогичные рассуждения с **8**, на один атом ванадия приходится 112 г/моль других элементов, из которых 96 г/моль занимает сульфат. Таким образом **8** это сульфат ванадила:

$VOSO_4$ (2 балла). 0 баллов если в предлагаемой формуле нет катиона VO^{2+}

Задача №3. Кристаллохимия (Курамшин Б.)

3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	Всего	Вес (%)
4	4	6	4	4	10	8	40	10

При взаимодействии металла **А** с неметаллом **Б** можно получить вещества **В** или **Г**, которые могут применяться как полупроводники и вещества, поглощающие микроволновое излучение.

Также синтез можно провести в гидротермальном реакторе при температурах выше 100°C. Для этого смешивают водный раствор вещества **Д** с раствором, полученным растворением **Б** в растворе NaOH (*реакция 1*), затем добавляют к смеси гидразин (N_2H_4) и нагревают в закрытой бомбе. В этой смеси при температурах 100-120°C образуется чистый **Г** (*реакция 2*), а при температуре 180°C через 6 часов кипячения образуется чистый **В** (*реакция 3*). *Реакции 2* и *3* протекают сложно: в них гидразин играет роль восстановителя, один из продуктов *реакции 1* – роль окислителя, а **Д** – источник металла **А**. Известен массовый состав вещества **Д**.

w(A)	w(C)	w(O)	w(H)
26.28%	22.98%	45.92	4.82%

На рисунках 1 и 2.а показаны элементарные ячейки кристаллических решеток **В** и **Г**, соответственно. На рисунке 2.б показан также вид сверху, совпадающий с видом спереди и сбоку, на ячейку **Г**. Сиреневые атомы – **А**, оранжевые – **Б**.

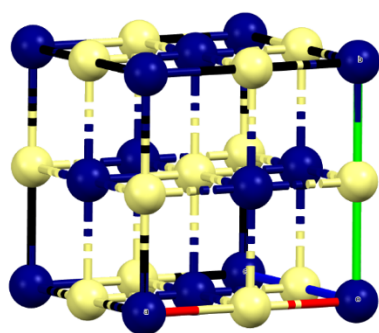


рис. 1

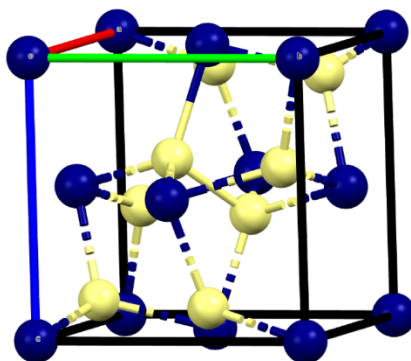


рис. 2. а

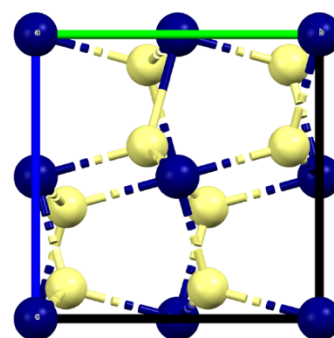


рис. 2. б

1. Сколько атомов А и атомов Б расположено в одной элементарной ячейке вещества В? вещества Г?

Для вещества В:

атомов А: 8 в вершинах (по $1/8$), 6 в гранях (по $1/2$), итого **4 атома А;**

атомов Б: 12 в ребрах (по $1/4$), 1 в центре (целиком), итого **4 атома Б.**

Для вещества Г:

атомов А: 8 в вершинах (по $1/8$), 6 в гранях (по $1/2$), итого **4 атома А;**

атомов Б: 8 полностью внутри (целиком), итого **8 атома Б.**

по 1 баллу за каждое верное число атомов, всего 4 балла

2. Каково координационное число А в веществе В? в веществе Г?

Координационное число – число ближайших соседей атома. Видно, что, например, для атома на верхней грани ячейки В число соседей в данной ячейке равно пяти, но еще один сосед – сверху, в такой же ячейке. Итого, **КЧ(А) в В = 6.**

Для атома в середине верхней грани элементарной ячейки Г число соседей внутри этой ячейки равно трём. Но еще три соседа расположены в соседней сверху ячейке. Итого, **КЧ(А) в Г = 6.**

по 2 балла, всего 4 балла

3. Используя плотности и параметр ячеек В и Г, определите молярные массы элементов А и Б, запишите формулы В и Г и укажите степени окисления элементов в них.

	$a, \text{Å}$	$\rho, \text{г/см}^3$
В	5.440	5.52
Г	6.417	5.35

Плотность вещества можно рассчитать как отношение суммы молярных масс всех атомов в элементарной ячейке к числу Авогадро и объёму элементарной ячейки.

$$\rho_{\text{В}} = \frac{4M_{\text{А}} + 4M_{\text{Б}}}{N_{\text{А}}a_{\text{В}}^3}, \Rightarrow 4M_{\text{А}} + 4M_{\text{Б}} = \rho_{\text{В}}N_{\text{А}}a_{\text{В}}^3 = 5.52 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot (5.44 \cdot 10^{-8})^3 = 535.0$$

$$\rho_{\text{Г}} = \frac{4M_{\text{А}} + 4M_{\text{Б}}}{N_{\text{А}}a_{\text{Г}}^3}, \Rightarrow 4M_{\text{А}} + 8M_{\text{Б}} = \rho_{\text{Г}}N_{\text{А}}a_{\text{Г}}^3 = 5.35 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot (6.417 \cdot 10^{-8})^3 = 851.0$$

Полученная система из двух уравнения имеет решение: $M_{\text{А}} = 54.75$, $M_{\text{Б}} = 79$.

Значит, **А** – марганец, **Б** – селен.

Поскольку в В соотношение атомов 1:1, то **В** – **MnSe**.

Поскольку соотношение атомов в Г 1:2, то **Г** – **MnSe₂**.

Степени окисления элементов в В соответствуют типичным: **Mn⁺²Se⁻²**.

Для Г вариант **Mn⁺⁴Se⁻²₂** не реалистичен, так как марганец(IV) – сильный окислитель, а селенид-ион – достаточно активный восстановитель. Можно заметить, что в структуре Г в центре ЭЯ расположен двухатомный анион со связью Se-Se, а значит, это аналог пирита: степень окисления **марганца - +2, селена - -1**.

Верная система уравнения для молярных масс – 1 балл

Верные значения молярных масс – 1 балл

Верные формулы В и Г – по 1 баллу

Верные степени окисления – по 1 баллу за каждое соединение

Итого 6 баллов

4. Какова электронная конфигурация металла **А** в **В**? Приведите пример еще одного элемента в устойчивой степени окисления с такой же электронной конфигурацией.

Электронная конфигурация **Mn²⁺**: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^5$ (или $[\text{Ar}]3d^5$, или $3d^5$).

Такую же электронную конфигурацию имеет железо(3+).

верная конфигурация в любом из приведенных видов – 2 балла

верный элемент и степень окисления – 2 балла

5. Приведите пример хотя бы одного природного вещества, изоструктурного **В**, и хотя бы одного природного вещества, изоструктурного **Г**.

MnSe имеет структурный тип NaCl. В качестве примера природного вещества принимаются хлориды щелочных металлов (кроме CsCl), оксиды двухвалентных железа, кобальта и никеля, сульфид свинца.

Двухатомный анион встречается в пирите, MnSe₂ изоструктурен FeS₂. В качестве верного ответа принимаются FeS₂, CoS₂, NiS₂, CoAsS, NiAsS.

по 2 балла за 2 примера

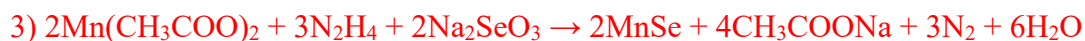
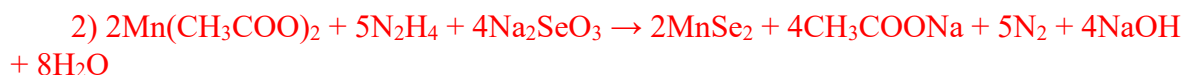
6. Определите формулу вещества Д и напишите уравнения *реакций 1 – 3*.

Рассчитаем соотношение числа атомов в этом соединении по массовым долям, представив формулу как Mn_xC_yO_zH_q:

$$x : y : z : q = \frac{26.28}{54.94} : \frac{22.98}{12.01} : \frac{45.92}{16} : \frac{4.82}{1.008} = 1 : 4 : 6 : 10$$

Брутто-формула: MnC₄O₆H₁₀. Если это карбоксилат марганца(II), то каждый карбоксилат содержит 2 атома углерода, то есть это ацетат марганца. Однако формуле Mn(CH₃COO)₂ соответствует брутто-формула MnC₄H₆O₄, что не соответствует результату расчета. Но поскольку отличие от полученной в расчете формулы составляет H₄O₂, легко догадаться, что это дигидрат ацетата марганца: Д = **Mn(CH₃COO)₂·2H₂O**.

Уравнения реакций 1 – 3:



Верная брутто-формула – 2 балла

Верная формула Д – 2 балла

3 уравнения реакций с коэффициентами – по 2 балла

Всего 10 баллов

7. Подробное рассмотрение структуры Г показывает, что 2 атома Б (на рис. 3 помечены *a* и *b*) расположены на диагонали куба и равноудалены от вершин куба, образующих её концы. Известно, что расстояние от атома *a* до ближайшего атома элемента А (помечен *c*) составляет 2.379 Å, а угол *dac* при атоме *a* равен 75.8°.

Рассчитайте длину связи Б-Б (то есть расстояние *ab*) в веществе Г.

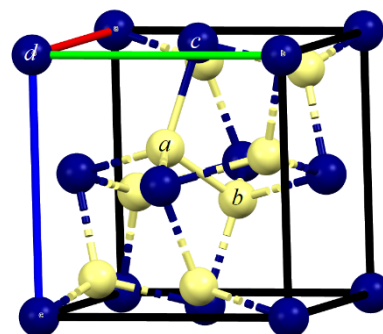
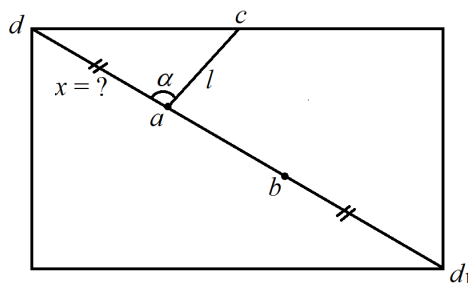


рис. 3

Рассмотрим сечение, содержащее атомы a, b, c, d . Проведем в нем главную диагональ куба.



l, α известны, значит, если найти расстояние dc , то останется найти неизвестное расстояние x из двух известных сторон и угла. Верхнее ребро прямоугольного сечения – это диагональ квадратного основания ЭЯ, а c – ее центр, значит, dc – половина диагонали квадрата со стороной 6.417 \AA (параметр ячейки).

$$cd = \frac{6.417 \cdot \sqrt{2}}{2} = 4.538 \text{ \AA}$$

Теорема косинусов для треугольника acd :

$$(cd)^2 = l^2 + x^2 - 2xl \cos \alpha.$$

$$4.538^2 = 2.379^2 + x^2 - 2x \cdot 2.379 \cdot \cos 75.8^\circ \text{ или } x^2 - 1.1672x - 14.9338 = 0.$$

Корни этого квадратного уравнения: $x_1 = 4.4912, x_2 = -3.3247$. Значит, отрезок $x = 4.4912 \text{ \AA}$.

Диагональ куба равна

$$dd_1 = 6.417 \cdot \sqrt{3} = 11.115 \text{ \AA}$$

Значит, $ab = dd_1 - 2x = 2.1326 \text{ \AA}$.

Расчет $cd, x, dd_1, \text{ и } ab$ – по 2 балла

Всего 8 баллов

Задача №4. Органическая электрохимия (Болматенков Д.)

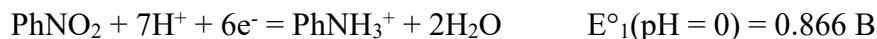
4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	Всего	Вес (%)
12	12	12	18	12	66	11

Указание: во всех расчётах температуру полагайте равной 298 K

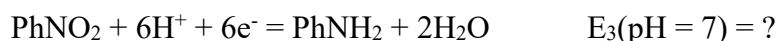
Восстановление нитробензола гранулами цинка в кислом или щелочном растворе – известный способ получения анилина. В кислой среде образуется преимущественно ион

Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.
Комплект решений теоретического тура. 10 класс.

анилиния, поэтому стандартные электродные потенциалы при pH = 0 и pH = 14 различаются:



1. В нейтральной среде протекает реакция:



Рассчитайте стандартный электродный потенциал этого процесса.

$$E_3(\text{pH} = 7) = E_2(\text{pH} = 7) = E^\circ_2 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{PhNO}_2}}{a_{\text{PhNH}_2} \cdot a_{\text{OH}^-}^6} = -0.008 + \frac{8.314 \cdot 298}{6 \cdot 96485} \ln \frac{1}{1 \cdot (10^{-7})^6} =$$

$$= 0.406 \text{ В}$$

$$E_3(\text{pH} = 7) = 0.406 \text{ В (12 баллов)}$$

2. Установите величину pK_b анилина в водном растворе.

$$K_b = \frac{a_{\text{PhNH}_3^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{PhNH}_2}}$$

$$K_w = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}$$

$$E_3(\text{pH} = 7) = E^\circ_3(\text{pH} = 0) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{PhNO}_2} \cdot a_{\text{H}^+}^6}{a_{\text{PhNH}_2}} = E^\circ_3(\text{pH} = 0) + \frac{8.314 \cdot 298}{6 \cdot 96485} \ln \frac{1 \cdot (10^{-7})^6}{1} = 0.406 \text{ В}$$

$$E^\circ_3(\text{pH} = 0) = 0.820 \text{ В}$$

$$E^\circ_1(\text{pH} = 0) = E^\circ_1 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{PhNO}_2} \cdot a_{\text{H}^+}^7}{a_{\text{PhNH}_3^+}} = E^\circ_1 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{PhNO}_2} \cdot a_{\text{H}^+}^7 \cdot a_{\text{OH}^-}}{K_b \cdot a_{\text{PhNH}_2}} = E^\circ_1 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_w}{K_b} =$$

$$= E^\circ_3(\text{pH} = 0)$$

$$\frac{K_w}{K_b} = \exp\left(\frac{(E_3^\circ - E_1^\circ)nF}{RT}\right) = \exp\left(\frac{(0.820 - 0.866) \cdot 6 \cdot 96485}{8.314 \cdot 298}\right) = 2.15 \cdot 10^{-5}$$

$$K_b = \frac{K_w}{2.15 \cdot 10^{-5}} = 4.66 \cdot 10^{-10}$$

$$pK_b = -\log_{10} 4.66 \cdot 10^{-10} = 9.33$$

$$pK_b = 9.33 \text{ (12 баллов)}$$

Известен стандартный электродный потенциал восстановления цинка в кислой среде:

**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.
Комплект решений теоретического тура. 10 класс.**



В щелочных средах ($\text{pH} > 10$) ион цинка прочно связывается в гидроксокомплекс:



3. Рассчитайте стандартный электродный потенциал процесса:

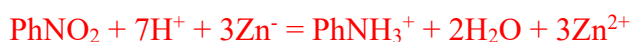


$$E^{\circ}_6 = -234780 / (96485 \cdot 2) = -1.217 \text{ В}$$

$$E^{\circ}_6 = -1.217 \text{ В (12 баллов)}$$

4. Установите диапазон pH, в которых теоретически возможно восстановление анилина цинком. Примите, что при $\text{pH} < 4.5$ основной формой анилина является PhNH_3^+ , а при более высоких pH - PhNH_2 . Аргументируйте ваш ответ расчётами.

$\text{pH} < 4.5$

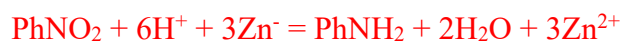


$$E^{\circ} = E^{\circ}_1 - E^{\circ}_4 = 0.866 + 0.760 = 1.626 \text{ В}$$

$$E(\text{pH} = 4.5) = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{PhNO}_2} \cdot a_{\text{H}^+}^7}{a_{\text{PhNH}_3^+} \cdot a_{\text{Zn}^{2+}}^3} = 1.626 + \frac{8.314 \cdot 298}{6 \cdot 96485} \ln \frac{1 \cdot (10^{-4.5})^7}{1 \cdot 1} = 1.316 \text{ В}$$

Поскольку потенциал монотонно убывает с ростом pH, но остаётся положительным, процесс восстановления анилина цинком выгоден в диапазоне pH от 0 до 4.5. (6 баллов)

$4.5 < \text{pH} < 10$



$$E^{\circ} = E^{\circ}_3 - E^{\circ}_4 = 0.820 + 0.760 = 1.580 \text{ В}$$

$$E(\text{pH} = 10) = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{PhNO}_2} \cdot a_{\text{H}^+}^6}{a_{\text{PhNH}_2} \cdot a_{\text{Zn}^{2+}}^3} = 1.580 + \frac{8.314 \cdot 298}{6 \cdot 96485} \ln \frac{1 \cdot (10^{-10})^6}{1 \cdot 1} = 0.989 \text{ В}$$

В диапазоне pH от 4.5 до 10 процесс восстановления анилина цинком остаётся термодинамически выгодным. (6 баллов)

pH > 10



$$E^\circ (\text{pH} = 14) = E^\circ_2 - E^\circ_6 = -0.008 + 1.217 = 1.209 \text{ В}$$

Проведём расчёт в обратную сторону – в сторону уменьшения pH:

$$E (\text{pH} = 10) = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{PhNO}_2} \cdot a_{\text{OH}^-}^6}{a_{\text{PhNH}_2} \cdot a_{[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}}^3} = 1.209 + \frac{8.314 \cdot 298}{6 \cdot 96485} \ln \frac{1 \cdot (10^{-4})^6}{1 \cdot 1} = 0.972 \text{ В}$$

Таким образом, процесс восстановления анилина цинком термодинамически выгоден во всём диапазоне pH (в отсутствии проблем с растворимостью). (6 баллов)

Диапазон pH: от 0 до 14

В слабощелочных и нейтральных средах возможно выпадение осадка гидроксида цинка:



5. Возможно ли образование осадка гидроксида цинка в диапазоне pH, найденных в пункте 4? Если да, то установите диапазон pH, в котором происходит образование осадка. Концентрации форм Zn^{2+} (pH < 10) и $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ (pH > 10) примите стандартными и равными 1 М.

В слабощелочных средах:

$$4.0 \cdot 10^{-16} = a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^2$$

При активности катионов цинка, равной 1, активность гидроксид-ионов может быть найдена как:

$$a_{\text{OH}^-} = \sqrt{4.0 \cdot 10^{-16}} = 2 \cdot 10^{-8}$$

$$\text{pOH} = -\log_{10} 2 \cdot 10^{-8} = 7.7$$

$$\text{pH} = 14 - 7.7 = 6.3 \text{ (6 баллов)}$$

В сильнощелочных средах рассмотрим равновесие:



$$K = 1/(K_6 \cdot K_5) = 1/(4.0 \cdot 10^{-16} \cdot 2.8 \cdot 10^{15}) = 0.893$$

При активности гидроксокомплекса, равной 1:

$$a_{\text{OH}^-} = \sqrt{0.893} = 0.945$$

$$pOH = -\log_{10} 0.945 = 0.02$$

$$pH = 13.98 \text{ (6 баллов)}$$

Таким образом, образование осадка гидроксида при данных активностях теоретически возможно в диапазоне pH от 6.3 до 14. В реальных системах заданная активность гидроксидного комплекса цинка не достигается. Растворение начинается при меньших величинах pH.

Диапазон pH: от 6.3 до 14.0

Источники:

Kuhn, A., von Eschwege, K. G., & Conradie, J. (2012). Reduction potentials of para-substituted nitrobenzenes—an infrared, nuclear magnetic resonance, and density functional theory study. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 25(1), 58-68.

Daems, N., Wouters, J., Van Goethem, C., Baert, K., Poleunis, C., Delcorte, A., ... & Pescarmona, P. P. (2018). Selective reduction of nitrobenzene to aniline over electrocatalysts based on nitrogen-doped carbons containing non-noble metals. *Applied Catalysis B: Environmental*, 226, 509-522.

Задача №5. Масс-спектрометрия в органической химии (Мадиева М.)

5.1	5.2	Всего	Вес (%)
6	4	10	8

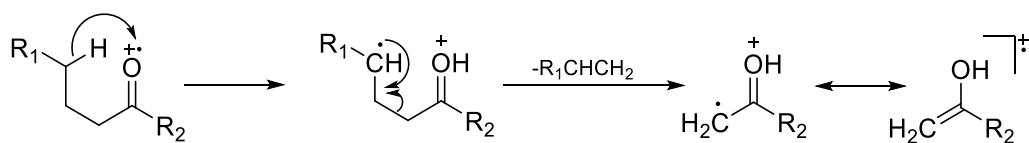
Теория становится материальной силой,
как только она овладевает массами.

Карл Маркс.

К критике гегелевской философии права

Суть масс-спектрометрического анализа заключается в переводе молекул образца в ионизированную форму с последующим разделением и регистрацией образующихся при этом положительных или отрицательных ионов.

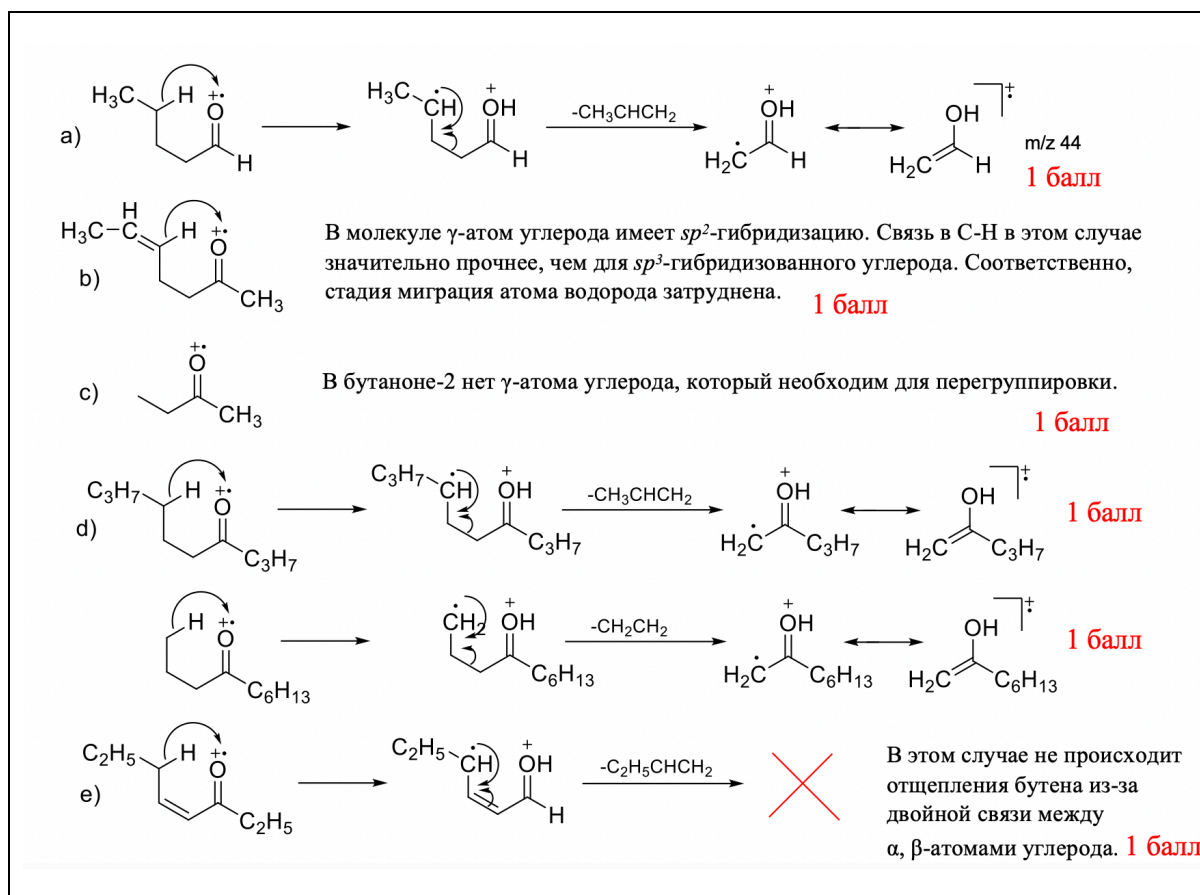
Одним из важнейших преобразований ионов является перегруппировка Мак-Лафферти. Она протекает благодаря миграции атома водорода от γ -атома углерода через шестичленное переходное состояние:



Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.
Комплект решений теоретического тура. 10 класс.

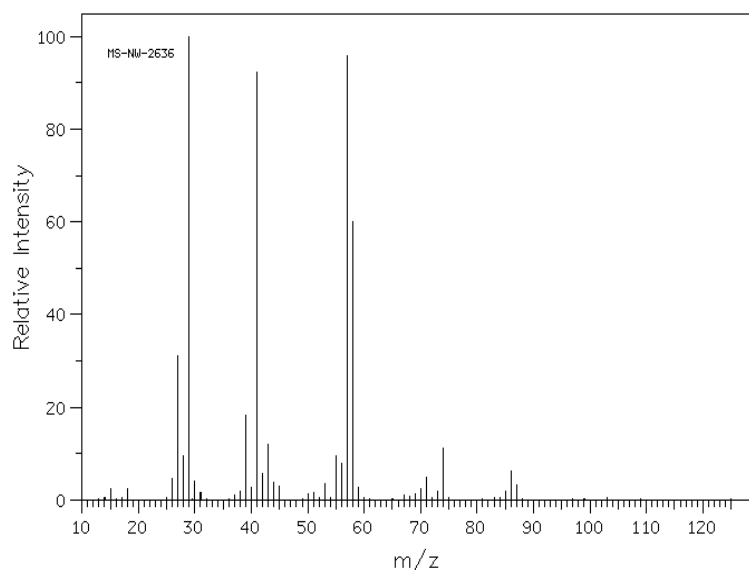
1. Для каких соединений произойдет перегруппировка Мак-Лафферти и для каких она будет подавлена? Ответ предоставьте схематически. Считайте, что катион-радикальный центр расположен на атоме кислорода.

- a) пентаналь
- b) гептен-5-он-2
- c) бутанон-2
- d) деканон-4
- e) октен-4-он-3



2. Какому из изомерных соединений (пентаналь или 2-метилбутаналь) принадлежит указанный масс-спектр электронной ионизации? Ответ обоснуйте.

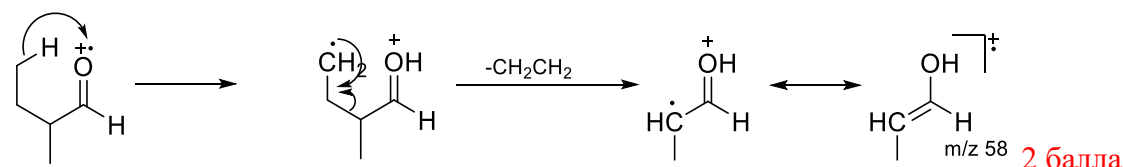
**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.
Комплект решений теоретического тура. 10 класс.**



m/z	I, %	m/z	I, %
18.0	2.3	51.0	1.5
26.0	4.5	53.0	3.6
27.0	31.1	55.0	9.4
28.0	9.4	56.0	7.8
29.0	100.0	57.0	95.8
30.0	4.0	58.0	60.0
31.0	1.7	59.0	2.7
37.0	1.1	67.0	1.1
38.0	1.9	69.0	1.3
39.0	18.4	70.0	2.3
40.0	2.7	71.0	4.9
41.0	92.4	73.0	1.8
42.0	5.8	74.0	11.1
43.0	11.9	85.0	1.8
45.0	3.0	86.0	6.3
50.0	1.4	87.0	3.2

Их достаточно легко различить исходя из осколочных ионов, образующихся в результате перегруппировки Мак-Лафферти. В случае пентанала (см. решение 1а) мы должны были увидеть интенсивный пик с m/z 44. Однако, его в спектре нет. **2 балла.**

Перегруппировка 2-метилбутанала приводит к образованию иона с m/z 58, сигнал которого мы наблюдаем в спектре электронной ионизации:



Иные пути доказательства будут оценены в 0 баллов.

Задача №6. Стереохимический рай (Мельниченко Д.)

6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	6.8	Всего	Вес (%)
3	2	2	4	2	1	14	4	32	11

Посвящается тем, кто пропуская главы по циклоалканам


Каждый раз, когда мы видим химические реакции на уроках химии в школе, они представляются нам на плоских поверхностях – на доске учителя, в учебнике или тетради. Однако сомнению не поддается тот факт, что мы с Вами существуем в трехмерном мире, а это значит, что и все химические процессы, которые мы видим на листе бумаги также протекают с учетом трехмерных координат. В этой задаче мы

рассмотрим стерические аспекты, которые влияют на стабильность соединений и протекание реакций, а также повторим и узнаем некоторые простейшие модели.

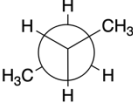
Часть 1. Введение в хиральный мир

Известно, что одинарная С-С связь моделируется как свободно вращающаяся, но, несмотря на это, не все варианты соединения (*конформации*) при вращении такой связи являются эквивалентными по энергии. Для того, чтобы оценить стабильность тех или иных конформаций мы используем проекции Ньюмана.

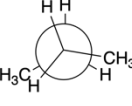
1. Изобразите проекции Ньюмана для всевозможных энергетически отличных конформаций следующих соединений и расположите их по возрастанию энергии.
 - а. н-бутан (рассмотрите центральную С-С связь: С₂-С₃)
 - б. (R)-бутан-2-ол (рассмотрите центральную С-С связь: С₂-С₃)



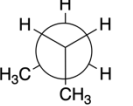
butane



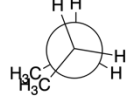
заторможенный
конформер-1



заслоненный
конформер-1

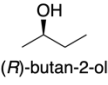


заторможенный
конформер-2 (гош)

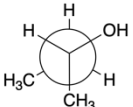


заслоненный
конформер-2

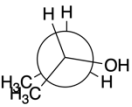
1 < 3 < 2 < 4



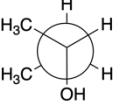
(R)-butan-2-ol



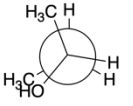
заторможенный
конформер-1



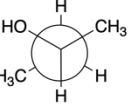
заслоненный
конформер-1



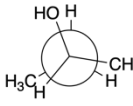
заторможенный
конформер-2



заслоненный
конформер-1



заторможенный
конформер-3



заслоненный
конформер-3

5 < 1 < 3 < 6 < 4 < 2

За отображение как минимум четырех энергетически невырожденных конформеров бутана – 0.8 баллов (по 0.2 балла за каждый).
 За верное расположение по энергии – 0.4 балла. Если порядок нарушен, то балл не выдается.

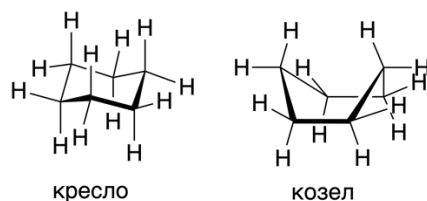
За отображение как минимум шести энергетически невырожденных конформеров бутана – 1.2 балла (по 0.2 балла за каждый). Если ученик изобразил конформеры для S-изомера, то балл не выдается.
 За верное расположение по энергии – 0.6 балла. Если порядок нарушен, то балл не выдается.

Итого 3 балла

Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.
Комплект решений теоретического тура. 10 класс.

Однако не все одинарные С-С связи вращаются свободно – некоторые такие связи лишены такой возможности если они являются частью циклической структуры. Хорошим примером является циклогексан. В реакциях циклогексан нередко отображается как обычный шестиугольник, но на самом деле он не является плоским, ведь каждый углерод в цикле имеет геометрию близкую к тетраэдрической. Самые часто встречающиеся и стабильные конформации циклогексана называются *кресло* (*chair*) и *козёл* (*van*, *boat*).

2. Изобразите конформации *кресло* и *козёл* для циклогексана. Укажите все связи с атомами водорода.



За каждую структуру по одному баллу

Если ученик неверно расставляет экваториальные и аксиальные связи в конформации кресло, то балл не выставляется. Аналогично с верным расположением связей в козеле.

Итого 2 балла

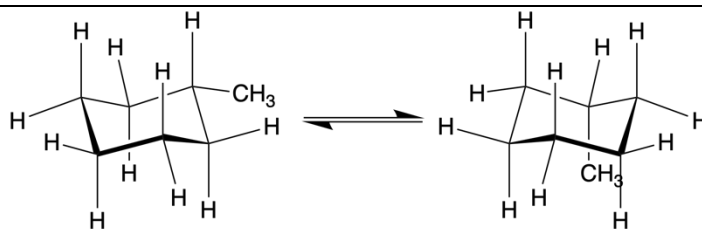
Использование этих конформаций архиважно для случаев, когда необходимо различить разные заместители при одном и том же атоме углерода. В целом, все позиции у углерода в циклогексане можно разделить на экваториальные и аксиальные. Если в ходе реакции образуется циклогексановое кольцо с большим (*bulky*) заместителем в аксиальном положении, то молекула проходит через инверсию кольца (*ring flip*), чтобы перейти в конформацию, где такой заместитель окажется в экваториальном положении.

3. Объясните почему экваториальные заместители являются более стабильным, чем аксиальные. Изобразите реакцию инверсии кольца на примере метилциклогексана (*ring flip*).

Находясь в аксиальном положении, заместитель находится на очень близком расстоянии от атомов водорода (или других заместителей) в аксиальных положениях, таким образом 1,3-диаксиальное взаимодействие приводит к стерической дестабилизации комплекса. (1 балл)

Реакция инверсии кольца на примере метилциклогексана (1 балл):

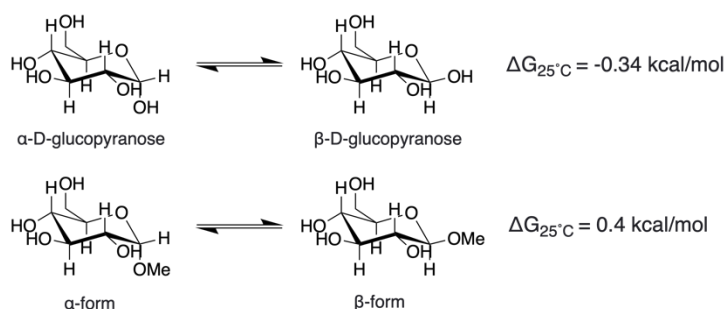
**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.
Комплект решений теоретического тура. 10 класс.**



За неверное отображение геометрии аксиальных и экваториальных связей балл не дается.

Итого 2 балла

Помимо стерических отталкиваний важную роль в определении стабильности также играет и полярность соединения – образование дипольного момента за счёт разницы в электроотрицательности элементов. Давайте рассмотрим две реакции взаимопревращений аномеров глюкозы и её производного.



4. Основываясь на предоставленных значениях энергии Гиббса, рассчитайте мольное соотношение α - и β -аномеров для обеих реакций. Определите наиболее стабильный аномер и объясните, чем обоснована его стабильность.

$$\Delta G = -RT \ln K; \quad K = e^{\frac{-\Delta G}{RT}}$$

ΔG необходимо перевести из ккал в Дж, т.е.:

$$\Delta G_1 = -1423 \frac{J}{mol}, \text{ следовательно, } K_1 = 1.776$$

$$\Delta G_2 = 251 \frac{J}{mol}, \text{ следовательно, } K_2 = 0.9037$$

Тогда $\alpha: \beta = 1: 1.776$ для первой реакции и $\alpha: \beta = 1: 0.9037$

За верный расчет – 1.5 балла. Обязательно должен быть показан процесс решения

В первом случае наиболее стабильным является β -аномер, где гидроксигруппа находится в экваториальном положении. Стабильность β -аномера обоснована теми же стерическими факторами, что и стабильность экваториального заместителя в пункте (3) – 0.5 балла.

Несмотря на стерическую невыгодность α -аномера, он является более доминантным во втором случае. Это явление называется аномерным эффектом.

Аномерный эффект может быть обоснован несколькими предположениями:

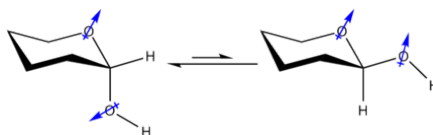
1. Гиперконъюгация

Гиперконъюгация может возникать между неподеленной электронной парой кислорода в цикле и сигма-разрыхляющей орбиталью связи C-O



2. Минимизация дипольного момента

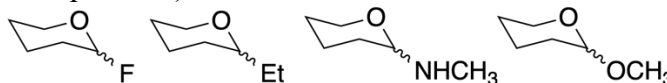
В α -аномере общий дипольный момент минимален.



За любое логически верное обоснование – 2 балла.

Итого 4 балла

5. Расположите приведенные ниже соединения в порядке возрастания стабильности заместителя в экваториальном положении (убывание соотношения axial:equatorial).



Основываясь на ответе из пункта (4), логично предположить, что доля α -аномера возрастает с электроотрицательность заместителя. Таким образом, ответ:

$-F > -OCH_3 > -NHCH_3 > -Et$

За верный ряд – 2 балла

Часть 2. Переходные состояния в альдольных реакциях

Понимание стерических эффектов в шестичленном цикле оказывается очень важным при анализе и предсказании стабильности продуктов стереоселективных реакций. Например, ряд альдольных реакций протекает стереоселективно, приводя к диастереомерным или энантиомерным продуктам.

6. Объясните, в чем заключается разница между *стереоспецифичными* и *стереоселективными* реакциями?

Стереоселективность – преимущественное образование одного стереоизомера над другим.

Стереоспецифичность – образование исключительно одного и только одного стереоизомера в ходе реакции. Явление, при котором механизм реакции не позволяет образовываться другому изомеру.

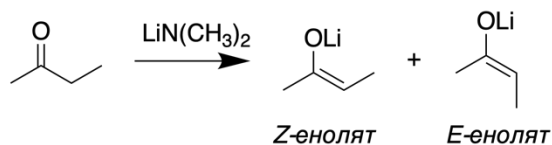
Например, S_N2 реакции стереоспецифичны, так как механизм реакции подразумевает атаку только со стороны, противоположной уходящей группе. В это время, реакции дегидрогалогенирования являются стереоселективными, так как в результате образуется смесь изомеров, где один изомер преобладает над другими.

1 балл за сравнение. Балл не выдается если дано определение только одному из терминов.

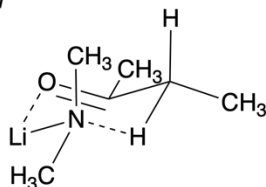
Стереоселективность альдольных реакций может быть объяснена с помощью шестичленных циклических переходных состояний (transition state, TS) предложенных Говардом Циммерманом и Маржори Тракслер в 1956 году. Альдольная реакция состоит из двух этапов, оба из которых протекают стереоселективно. На первом этапе под воздействием основания на карбонильное соединение образуются E- и Z-еноляты, из которых доминирующим будет тот изомер, который образуется из более стабильного переходного состояния. Далее же, каждый из этих енолятов может образовывать шестичленные циклические переходные состояния с карбонильным соединением (в примере ниже – альдегид), и уже стабильность этих переходных состояний будет определять доминирующий продукт реакции. В модели Циммермана-Тракслер важную роль играет координация ионом металла. На схемах ниже в качестве этого иона используется Li^+ .

**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.
Комплект решений теоретического тура. 10 класс.**

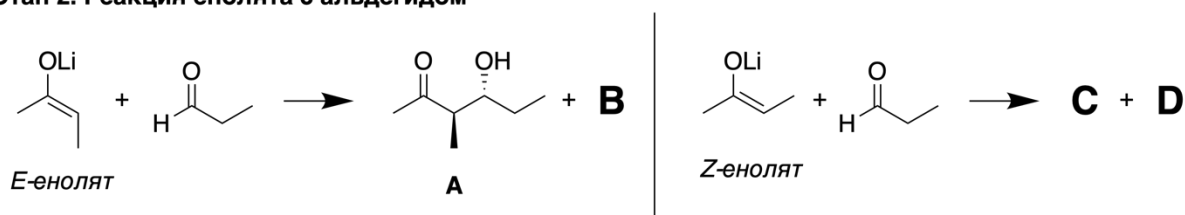
Этап 1. Образование енолятов



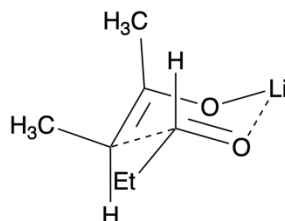
Модель Циммермана-Тракслера для переходного состояния, из которого образуется *E*-енолят



Этап 2. Реакция енолята с альдегидом



Модель Циммермана-Тракслера для переходного состояния, из которого образуется продукт **A**

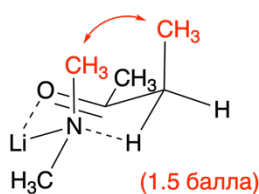


7. Основываясь на моделях переходных состояний, выполните следующие задания:

- Изобразите переходное состояние Циммермана-Тракслера для образования *Z*-енолята.
- Основываясь на соответствующих переходных состояниях, предположите какой из енолятов является наиболее термодинамически предпочтительным.
- Изобразите переходное состояние для образования продукта **B**.
- Изобразите формулу продукта **B** и определите конфигурации хиральных центров.
- Основываясь на соответствующих переходных состояниях, предположите какой продукт (**A** или **B**) является наиболее термодинамически предпочтительным.
- Изобразите две модели переходных состояний для реакции *Z*-енолята с кетоном. Определите наиболее стабильное переходное состояние и обоснуйте свой выбор.
- Определите структуры веществ **C** и **D** с учетом стереохимии.
- Какое стереохимическое отношение между **A**, **B**, **C**, и **D**.

Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.
Комплект решений теоретического тура. 10 класс.

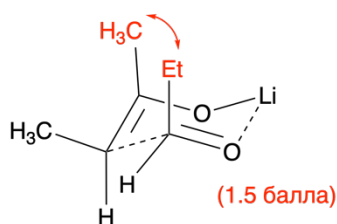
(a)



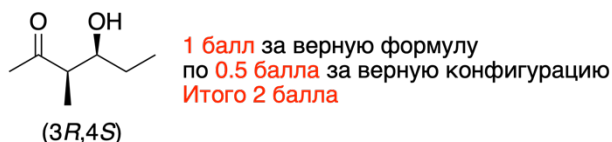
(b) В пункте (a) показано **1,3-диаксиальное отталкивание** в предложенном переходном состоянии, которое делает его менее стабильным. Соответственно, E-енолят более выгоден с термодинамической точки зрения **(1.5 балла)**

Важно: Ученик должен либо упомянуть об 1,3-диаксиальном отталкивании, либо изобразить стерическое отталкивание на схеме. В противном случае балл не выдается. Также, балл не выдается за ответ без обоснования с точки зрения переходных состояний.

(c) Переходное состояние для продукта **B** отличается от ПС **A** лишь ориентацией кетона



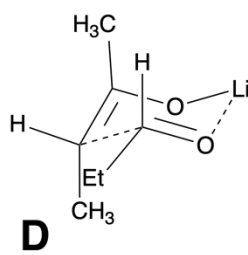
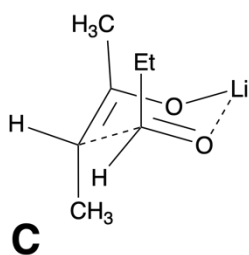
(d)



(e) Очевидно, что в случае с ПС **B** переходное состояние представляет более термодинамически невыгодное 1,3-диаксиальное отталкивание между этилом и метилом, в то время как в **A** лишь метил и протон. Следовательно, продукт **A** будет доминировать **(1.5 балла)**.

Требования к ответу такие же, как и в (b).

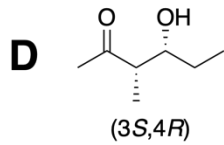
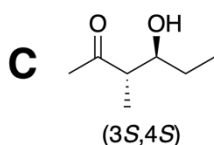
(f) Z-енолят образует такие же ПС, которые отличаются лишь расположением метила в еноляте



! Обозначения C и D условны. Главное, чтобы они согласовывались с другими пунктами в работе ученика

2 балла — по одному за каждую верную модель

(g) Z-енолят образует такие же ПС, которые отличаются лишь расположением метила в еноляте



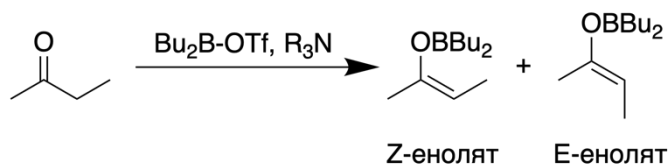
по 1 баллу за верную формулу
по 0.5 балла за верный набор конфигураций (0 баллов если только одна конфигурация в молекула определена верно)
Итого 3 балла

(h) A и B — диастереомеры; A и C — энантиомеры; A и D — энантиомеры; B и C — диастереомеры; B и D — энантиомеры; C и D — диастереомеры за каждую верную пару **по 1/6 (0.167) балла**

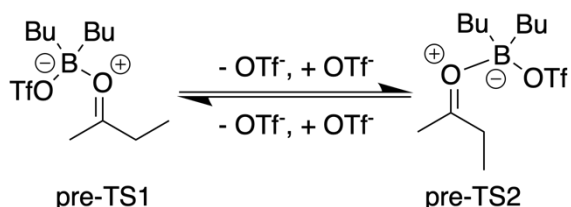
! Обозначения C и D условны. Главное, чтобы они согласовывались с другими пунктами в работе ученика

Однако, как оказалось в следствии, модель Циммермана-Тракслера способна описывать стереоселективность лишь тех реакций, где участвуют ионы металлов вроде лития. Если, например, вместо LiNMe_2 мы будем использовать $\text{Bu}_2\text{Mg} \cdot \text{OTf}$ с NMe_3 , то уже стереоселективность первого этапа (образование енолята) может неожиданно измениться.

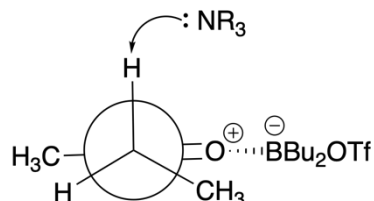
Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.
Комплект решений теоретического тура. 10 класс.



Предложенные интермедиаты для реакции образования енолятов

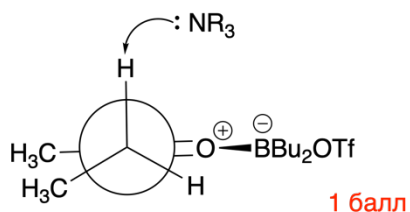


Проекция Ньюмана для образования енолята из pre-TS1



8. Опираясь на модель переходного состояния на изображении выше, выполните следующие задания:
- Изобразите проекцию Ньюмана для pre-TS2.
 - Определите какой из интермедиатов pre-TS1 или pre-TS2 является наиболее стабильным.
 - Соотнесите интермедиаты с продуктами.

(a)



(b) В модели для **pre-TS2** есть гош-взаимодействие между двумя метилами. В модели **pre-TS1** гош-взаимодействие между метилом и кислородом, но (1) оно не такое деструктивное как метил-метильное из-за сравнительно небольших размеров атомов кислорода и (2) группа с бором на кислороде направлена в противоположную сторону от метила, что не приводит к дополнительным стерически невыгодным взаимодействиям. Следовательно, **pre-TS1 более стабилен. 2 балла за достаточное обоснование. Необходимо обсудить стерический фактор с обеих сторон. 1 балл если ученик рассмотрел только взаимодействия в одном из ПС.**

(c) **pre-TS1** приводит к образованию Z-енолята, в то время как **pre-TS2** образует E-енолят. Таким образом, добавление $\text{Bu}_2\text{B-OTf}$ к реакционной смеси приводит к контринтуитивному на первый взгляд продукту — Z-енолята. **1 балл за верное соотнесение**

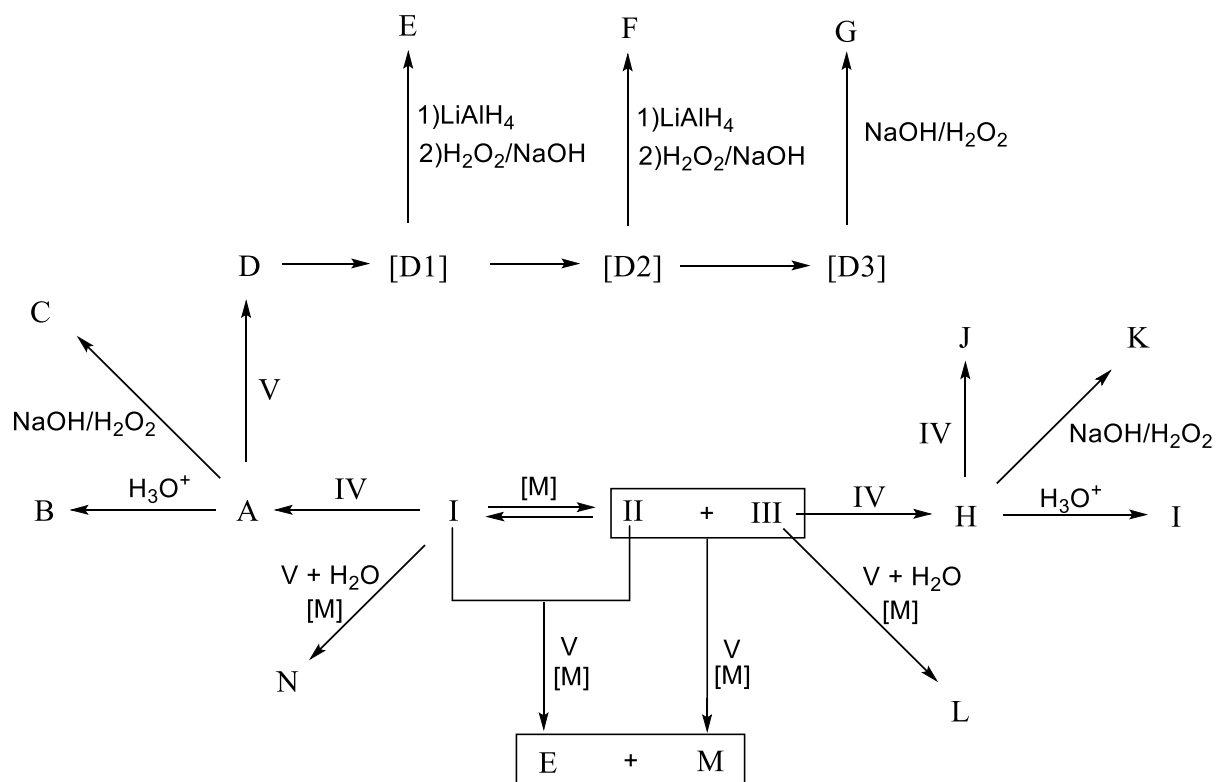
Задача №7. Трудная задача о легких газах (Болматенков Д.)

7.1	Всего	Вес (%)
21	21	11

Газообразные при н.у. вещества **I-V** с плотностью ниже плотности воздуха широко используются в органическом синтезе и образуют при взаимодействии ряд ценных

Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.
Комплект решений теоретического тура. 10 класс.

продуктов. Приведённая ниже схема демонстрирует возможные превращения, связанные с этими веществами:



**[M] означает металлокомплексный катализатор, не обязательно один и тот же.*

Смесь газов **II** и **III** может быть получена из газа **I**. Газ **I** легко вступает во взаимодействие с газом **IV**. Газы **I**, **IV** и **V** имеют практически одинаковые плотности. Известно, что **IV** – бинарное вещество, а массовая доля одного из элементов **IV** равна 78.14%. Обработка продукта этой реакции водой ведёт к образованию **B**, щелочным раствором перекиси водорода – к образованию **C**. Двухстадийный процесс от **I** к **C** через **A** – это одна из самых распространенных реакций в органической химии. В то же время **A** легко образует с газом **V** аддукт **D**, при нагревании последовательно изомеризующийся с образованием нестабильных структур **[D1]**-**[D3]**. В контролируемых условиях перегруппировку можно остановить на одной из стадий. Обработка промежуточных веществ ведёт к образованию соединений **E**, **F** и **G**, являющихся представителями одного класса органических соединений.

Взаимодействие газов **III** и **IV** ведёт к образованию единственного продукта **H**, который способен реагировать с **IV** с образованием бициклического соединения **J**. Обработка **H** щелочным раствором перекиси водорода или кислотой приводит к образованию веществ **K** и **I** соответственно.

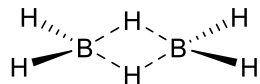
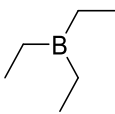
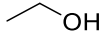
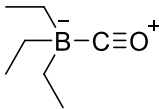
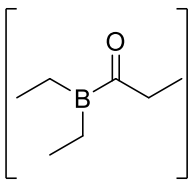
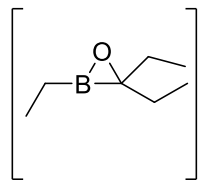
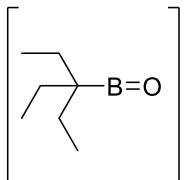
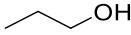
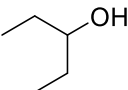
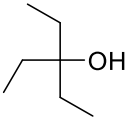
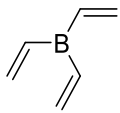
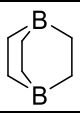

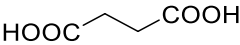
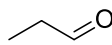
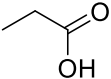
Взаимодействие **I** и **III** с газом **V** в присутствии металлокомплексных катализаторов широко используется в промышленности. Например, из **III** и **V** в присутствии воды может быть получена двухосновная кислота **L**. Газовые смеси **I**, **II**, **V** и **II**, **III**, **V** в зависимости от условий могут быть превращены в соединения **E** или **M**, однако в каждом случае обычно образуется небольшая примесь второго продукта. Если проводить

Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.
Комплект решений теоретического тура. 10 класс.

взаимодействие **I** с **V** в присутствии воды, единственным продуктом реакции будет вещество **N**.

Дополнительно известно, что соединения **C** и **E**, а также соединения **K** и **M** – ближайшие гомологи.

1. Приведите структурные формулы соединений **I-V** и **A-N**, включая нестабильные соединения **[D1]-[D3]**.

I	II	III	IV
$H_2C=CH_2$	H_2	$HC\equiv CH$	
V	A	B	C
CO		C_2H_6	
D	[D1]	[D2]	[D3]
			
E	F	G	H
			
J	K	L	M
			
N			
			

(по 1 баллу за каждую структуру)