



**Республиканская олимпиада по химии**  
*Заключительный этап (2021-2022).*  
*Официальный комплект решений 11 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](http://www.gazcho.kz)

Рекомендации по подготовке к олимпиадам по химии есть на сайте [www.kazolymp.kz](http://www.kazolymp.kz).

**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.  
Комплект решений теоретического тура. 11 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 Y -	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 Ac -	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	5

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  $x$

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

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

$$x = 6.19$$

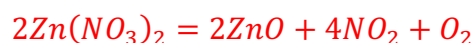
Перебор разных значений  $y$

$y=1$	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)

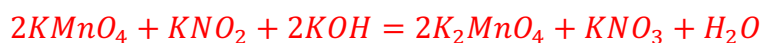
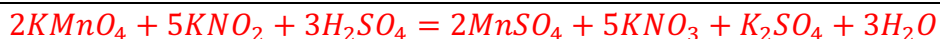
2. Запишите уравнения реакций разложения а) нитрата калия, б) нитрата цинка, в) нитрата серебра.

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.

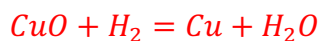
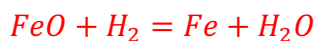
За каждую реакцию по 1 баллу (0 баллов без коэффициентов), всего 3 балла



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  $\text{FeO}$  и  $y$  моль  $\text{CuO}$ . 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	9

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. 11 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 – вытеснять 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. 11 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. 11 класс.

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

Таким образом **3** –  $V_2O_5$  (1 балл)

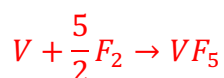
Соединением **4** является соль натрия, которая может иметь формулу  $NaVO_3$  или  $Na_3VO_4$  (проводя параллели с другими анионами с элементами в степени окисления +5). Проверки массовых долей подтверждают второй вариант: соединение **3** – это  $Na_3VO_4$  (1 балл)

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.

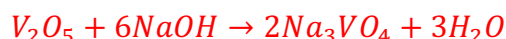


(1 балл – образование **2**)

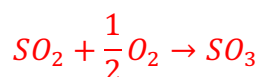


(1 балл – уравнение автопротолиза)

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	3.8	Всего	Вес (%)
4	4	6	4	4	10	8	8	48	8

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**.

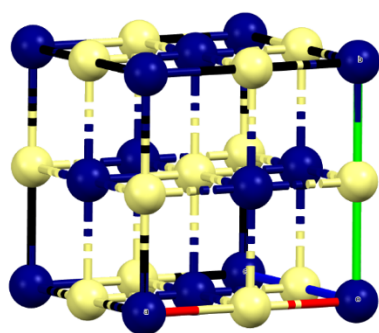


рис. 1

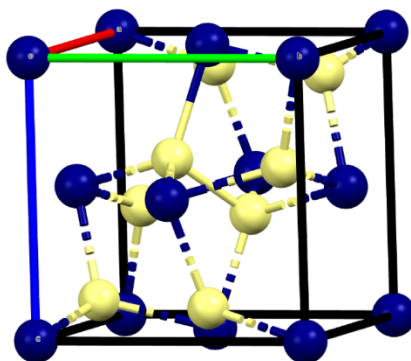


рис. 2. а

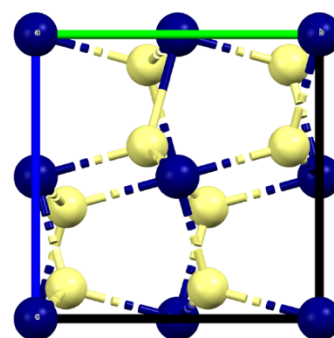


рис. 2. б

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.

	$a, \text{Å}$	$\rho, \text{г/см}^3$
<b>В</b>	5.440	5.52
<b>Г</b>	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** – **MnSe<sub>2</sub>**.

Степени окисления элементов в **В** соответствуют типичным: **Mn<sup>+2</sup>Se<sup>-2</sup>**.

Для **Г** вариант **Mn<sup>+4</sup>Se<sup>-2</sup><sub>2</sub>** 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 **Mn<sup>2+</sup>**:  $1s^22s^22p^63s^23p^63d^5$  (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, MnSe<sub>2</sub> изоструктурен FeS<sub>2</sub>. В качестве верного ответа принимаются FeS<sub>2</sub>, CoS<sub>2</sub>, NiS<sub>2</sub>, CoAsS, NiAsS.

по 2 балла за 2 примера

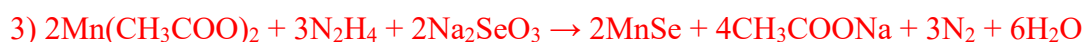
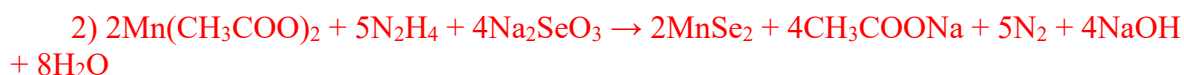
6. Определите формулу вещества Д и напишите уравнения *реакций 1 – 3*.

Рассчитаем соотношение числа атомов в этом соединении по массовым долям, представив формулу как Mn<sub>x</sub>C<sub>y</sub>O<sub>z</sub>H<sub>q</sub>:

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

Брутто-формула: MnC<sub>4</sub>O<sub>6</sub>H<sub>10</sub>. Если это карбоксилат марганца(II), то каждый карбоксилат содержит 2 атома углерода, то есть это ацетат марганца. Однако формуле Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> соответствует брутто-формула MnC<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>, что не соответствует результату расчета. Но поскольку отличие от полученной в расчете формулы составляет H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, легко догадаться, что это дигидрат ацетата марганца: Д = **Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O**.

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  $2.379 \text{ \AA}$ , а угол  $dac$  при атоме  $a$  равен  $75.8^\circ$ .

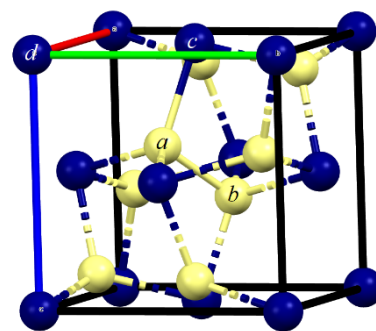
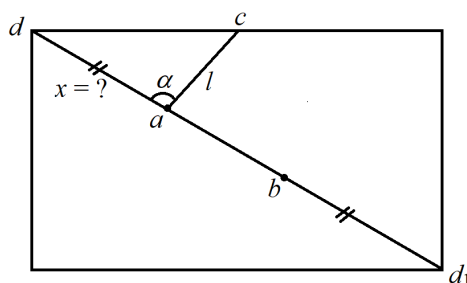


рис. 3

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

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



$l, \alpha$  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  $6.417 \text{ \AA}$  (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  $cd, x, dd_1$ , и  $ab$  – по 2 балла

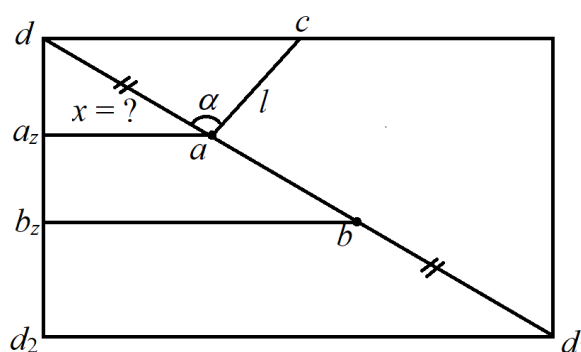
Всего 8 баллов

Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.  
Комплект решений теоретического тура. 11 класс.

8. Расположение атомов в элементарной ячейке кристалла обычно описывают набором из трех координат  $(x, y, z)$  относительно осей, направленных вдоль трех ребер элементарной ячейки, исходящих из одной вершины  $O$  – центра координат. Величина каждой координаты атома  $X$  равна отношению проекции  $XO$  на данную ось к параметру ячейки вдоль данной оси.

Рассчитайте координаты атомов  $a$  и  $b$  элемента Б на рис. 3, если начало координат – атом  $d$ , а оси показаны цветом (красный – ось  $x$ , зеленый – ось  $y$ , синий – ось  $z$ ).

Спроецируем точки на вертикальную ось ( $dd_2$  – ось  $z$ ).



Треугольники  $ada_z$ ,  $bdb_z$ ,  $d_1dd_2$  подобны по общему углу и равному углу (например, все они содержат прямые углы). Учтем, что  $dd_2$  – это параметр ячейки. Отношение отрезков  $da_z$  и  $db_z$  к параметру  $dd_2$  – это и есть координаты  $z$  точек  $a$  и  $b$ . Можно записать условия подобия.

$$\frac{da_z}{dd_2} = \frac{da}{dd_1} = z_a = \frac{4.4912}{11.115} = 0.404$$

$$\frac{db_z}{dd_2} = \frac{db}{dd_1} = z_b = \frac{4.4912 + 2.1326}{11.115} = 0.5959$$

Интересно, что поскольку обе точки находятся на диагонали куба, то проекции их на все оси равноудалены от начала координат. Поэтому найденные координаты совпадают с  $x$  и  $y$ .

Итак, для  $a$ :  $x = y = z = 0.404$ , для  $b$ :  $x = y = z = 0.5959$ .

По 4 балла за 2 верных значения

Всего 8 баллов

Задача №4. Органическая электрохимия (Болматенков Д.)

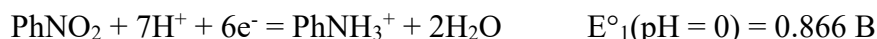


**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.**  
**Комплект решений теоретического тура. 11 класс.**

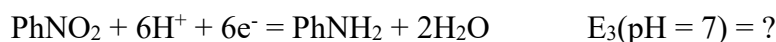
4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	Всего	Вес (%)
12	12	12	18	12	15	14	5	100	10

**Указание:** во всех расчётах температуру полагайте равной 298 К

Восстановление нитробензола гранулами цинка в кислом или щелочном растворе – известный способ получения анилина. В кислой среде образуется преимущественно ион анилина, 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 рК<sub>б</sub> анилина в водном растворе.

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

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

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

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

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

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

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

**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.  
Комплект решений теоретического тура. 11 класс.**

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

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

$$pK_b = 9.33 \text{ (12 баллов)}$$

Известен стандартный электродный потенциал восстановления цинка в кислой среде:



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  $\text{PhNH}_3^+$ , а при более высоких pH -  $\text{PhNH}_2$ . Аргументируйте ваш ответ расчётами.

$$\text{pH} < 4.5$$

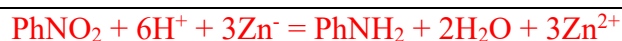


$$E^\circ = E^\circ_1 - E^\circ_4 = 0.866 + 0.760 = 1.626 \text{ В}$$

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

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

рН > 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 рН:

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

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

Диапазон рН: от 0 до 14

В слабощелочных и нейтральных средах возможно выпадение осадка гидроксида цинка:



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

В слабощелочных средах:

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

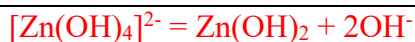
При активности катионов цинка, равной 1, активность гидроксид-ионов может быть найдена как:

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

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

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

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:

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

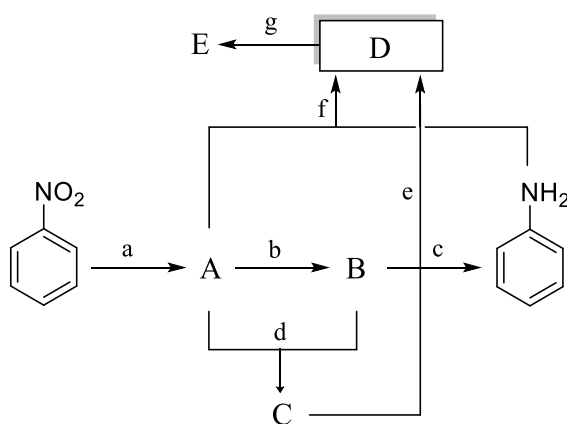
$$\text{pOH} = -\log_{10} 0.945 = 0.02$$

$$\text{pH} = 13.98 \text{ (6 баллов)}$$

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

Восстановление нитробензола – пошаговый процесс, в результате которого образуется несколько промежуточных форм, способных реагировать между собой. Некоторые из этих форм могут быть выделены из реакционной смеси при контролируемом восстановлении. Взаимопревращения части промежуточных продуктов восстановления приведены ниже:

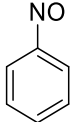
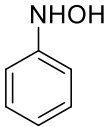
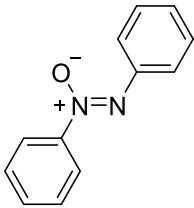
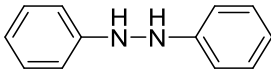
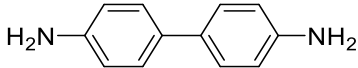


При этом известно следующее:

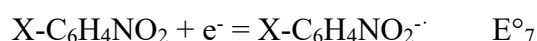
- В стадиях a и e участвуют одинаковые количества протонов и электронов и образуются одинаковые количества воды.
- Превращения d и f не являются электрохимическими процессами и сопровождаются образованием одной молекулы воды.
- Стадия g – изомеризация, сопровождающаяся образованием связи Ph-Ph.

**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.  
Комплект решений теоретического тура. 11 класс.**

6. Приведите структурные формулы соединений А-Е.

А	В	С	D	E
 (3 балла)	 (3 балла)	 (3 балла)	 (3 балла)	 (3 балла)

На электрохимические характеристики процессов в ряду нитробензол-анилин значительно влияют заместители, вводимые в ароматическое кольцо. В 2011 году одна исследовательская группа изучила влияние заместителей в пара-положении бензольного кольца на потенциал стадии одноэлектронного переноса, сопровождающегося образованием анион-радикала:



Была обнаружена линейная взаимосвязь между потенциалом данной стадии и характеристиками исходного вещества, в том числе энергией низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) и индексом электрофильности ( $\omega$ ):

X	COH	Cl	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	Y
$E^\circ_7$ , мВ	-1236	-1412			-1739
$E(\text{НСМО})$ , эВ	-3.88	-3.45	-3.12		
$\omega$ , эВ		1.69		1.19	1.10

7. Вычислите величины, которые должны стоять в таблице на месте пропусков. Между какими группами в таблице должен располагаться заместитель X = H?

Установим коэффициенты линейных зависимостей:

$$E^\circ_7 = a \cdot E(\text{НСМО}) + b \quad \text{и} \quad E^\circ_7 = c \cdot \omega + d$$

$$-1236 = -3.88a + b \quad -1412 = -3.45a + b$$

$$a = -409.3 \text{ и } b = 2824$$

$$-1412 = 1.69c + d \quad -1739 = 1.10c + d$$

$$c = 554.2 \text{ и } d = 2349$$

**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.  
Комплект решений теоретического тура. 11 класс.**

Полученные параметры позволяют рассчитать неизвестные величины.

Для COH:  $-1236 = 554.2\omega - 2349$ ;  $\omega = 2.00$  эВ

Для CH<sub>3</sub>:  $E^\circ_7 = -409.3 \cdot (-3.12) - 2824 = -1547$  мВ

$-1547 = 554.2\omega - 2349$ ;  $\omega = 1.45$  эВ

Для NH<sub>2</sub>:  $E^\circ_7 = 554.2 \cdot 1.19 - 2349 = -1690$  мВ

$-1690 = -409.3 \cdot E(\text{НСМО}) - 2824$ ;  $E(\text{НСМО}) = -2.77$  эВ

Для Y:  $-1739 = -409.3 \cdot E(\text{НСМО}) - 2824$ ;  $E(\text{НСМО}) = -2.65$  эВ

Водород должен располагаться между Cl и CH<sub>3</sub>, поскольку хлор обладает более выраженными акцепторными свойствами, а CH<sub>3</sub> – более выраженными донорными.

По 2 балла за каждую величину, 2 балла – положение водорода.

X	COH	Cl	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	Y
E <sup>°</sup> <sub>7</sub> , мВ	-1236	-1412	-1547	-1690	-1739
E(НСМО), эВ	-3.88	-3.45	-3.12	-2.77	-2.65
ω, эВ	2.00	1.69	1.45	1.19	1.10

8. Определите заместитель Y, если массовая доля азота в исходном X-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub> равна 22.93%.

Рассчитаем молярную массу на 1 атом азота:

$M = 14/w(\text{N}) = 14/0.2293 = 61$  г/моль

В структуре должно содержаться как минимум два атома азота, поскольку полученная масса меньше массы бензольного кольца.

На 2 атома азота  $M = 122$  г/моль

За вычетом группы NH<sub>2</sub> (16) и фрагмента C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (76 г/моль) получаем остаток 30 г/моль. За вычетом азота – остаток 16 г/моль, что может соответствовать либо кислороду, либо углероду и четырём атомам водорода. Тогда возможные группы Y – NO, NHCH<sub>3</sub> или CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>. Судя по величине потенциала, группа должна обладать выраженными донорными свойствами, сравнимыми с группой NH<sub>2</sub>. Среди указанных групп подходит только NHCH<sub>3</sub>.

Y – NHCH<sub>3</sub> (5 баллов)

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. Волшебные катализаторы (Мадиева М.)

5.1	5.2	5.3	Всего	Вес (%)
6.5	2	4	12.5	7

Комплексы переходных металлов играют важную роль в синтетической химии. С их помощью получают лекарственные препараты, производят полимеры для автомобилей и светодиоды для мобильных телефонов. До сих пор металлоорганическая химия воспринимается многими учеными как особый вид колдовства: «если добавить в колбу волшебный катализатор, то образуется новая связь С-С».

Поэтому, давайте мы немного развеем туман и начнем изучение металлокомплексных соединений.

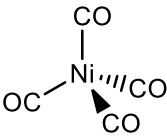
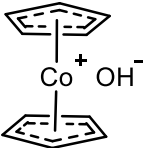
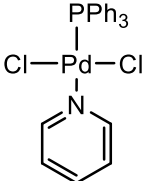
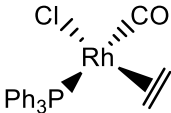
Общее правило гласит, что в стабильных комплексах переходных металлов центральный атом должен иметь заполненную оболочку из 18 валентных электронов. Иногда есть исключения из правила в виде 16-электронных комплексов.

При подсчете электронов удобно принять, что атом металла имеет степень окисления 0, а все лиганды не заряжены. У металла следует учитывать только электроны валентной оболочки; их количество совпадает с номером группы.

Радикалы  $\cdot\text{CH}_3$ ,  $\cdot\text{H}$ ,  $\cdot\text{Cl}$  и им подобные предоставляют металлу один электрон, лиганды-основания Льюиса –  $:\text{CO}$ ,  $:\text{PPh}_3$ , карбен – по два электрона, циклопентадиенил  $\text{C}_5\text{H}_5$  – 5 электронов, бензол – 6 электронов.

Пример расчета валентных электронов в комплексах:

**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.**  
**Комплект решений теоретического тура. 11 класс.**

Complex	Calculations	Complex	Calculations
	Ni = 10e 4 CO = 4x2e total = 18e		Co = 9e 2 C5H5 = 2x5e charge = -1e total = 18e
	Pd = 10e PPh3 = 2e C5H5N = 2e 2 Cl = 2 x 1e total = 16e		Rh = 9e Cl = 1e CO = 2e PPh3 = 2e ethylene = 2e total = 16

*Перевод: complex – комплексное соединение, calculations – подсчет кол-ва электронов, total – общее кол-во электронов, charge – заряд, ethylene – этилен.*

1. Для приведенных частиц рассчитайте формальное количество электронов в валентной оболочке металла:  $(C_5H_5)_2TiCl_2$ ,  $[Fe(C_6H_6)_2]^+$ ,  $HCo(CO)_4$ ,  $(C_6H_6)Mo(PMe_3)_3$ ,  $(C_5H_5)Ru(CO)_2H$ ,  $Pd(PPh_3)_2Cl$ .

- a)  $(C_5H_5)_2TiCl_2$ : Ti = 4e, 2  $C_5H_5$  = 2 x 5e, 2 Cl = 2 x 1e. Итого: 16e. **1 балл**
- b)  $[Fe(C_6H_6)_2]^+$ : Fe = 8e, 2  $C_6H_6$  = 2 x 6e, заряд = -1e. Итого: 19e. **1.5 балла**
- c)  $HCo(CO)_4$ : Co = 9e, H = 1e, 4 CO = 4 x 2e. Итого: 18e. **1 балл**
- d)  $(C_6H_6)Mo(PMe_3)_3$ : Mo = 6e,  $C_6H_6$  = 6e, 3  $PMe_3$  = 3 x 2e. Итого: 18e. **1 балл**
- e)  $(C_5H_5)Ru(CO)_2H$ : Ru = 8e,  $C_5H_5$  = 5e, 2 CO = 2 x 2e, H = 1e. Итого: 16e. **1 балл**
- f)  $Pd(PPh_3)_2Cl$ : Pd = 10e, 2  $PPh_3$  = 2 x 2e, Cl = 1e. Итого: 15e. **1 балл**

2. Какие комплексы являются стабильными?

Стабильными являются а), с), d), е). Если ученик перечислил все правильно – полные 2 балла. Если 3 и меньше, кол-во баллов высчитывается по формуле  $0.25n$ , где n – количество правильных ответов.

3. Предложите путь стабилизации неустойчивых комплексов.

Неустойчивыми комплексами являются 19-электронный b) и 15-электронный f).

В случае b) необходимо отнять 1e для получения 18-электронного комплекса.

$[Fe(C_6H_6)_2]^+ \rightarrow [Fe(C_6H_6)_2]^{2+}$  **2 балла**



В случае f) нужно добавить еще один лиганд, дающий 1е. Например,  $\cdot\text{CH}_3$ ,  $\cdot\text{H}$ ,  $\cdot\text{Cl}$  и т.п.  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl} \rightarrow \text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  2 балла. 1 балл, если ученик добавит 1е и получит комплекс  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]^-$

### Задача №6. Принцип неопределенности (Моргунов А.)

6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	6.8	Всего	Вес (%)
4	4	2	1	2	3	1	4	21	10

Квантовая химия обладает удивительным свойством - она способна повергнуть в страх даже, казалось бы, самых стойких и смелых олимпиадников. Однако, неконтролируемая паника возникает только если пытаться мгновенно погрузиться в самую гущу математического аппарата. На самом деле, математика «квантов» – логическое продолжение школьной математики.

На уроках школьной математики вы работаете с дискретными случайными величинами. Например, дискретная случайная величина  $X$  принимает следующие значения:

$X$	1	2	3	4	5
Частота	2	3	1	2	2

1. Найдите среднее значение величин  $X$  и  $X^2$ . Найдите дисперсию и стандартное отклонение величины  $X$ .

*Подсказка:* если обозначить среднее значение  $X$  как  $\bar{X}$ , а среднее значение  $X^2$  как  $\overline{X^2}$ , то дисперсию ( $\sigma^2$ ) можно вычислить следующим образом:

$$\sigma^2 = \overline{X^2} - (\bar{X})^2$$

Стандартное отклонение ( $\sigma$ ) высчитывается так:  $\sigma = \sqrt{\sigma^2}$

$$\bar{X} = \frac{1 \cdot 2 + 2 \cdot 3 + 3 \cdot 1 + 4 \cdot 2 + 5 \cdot 2}{2 + 3 + 1 + 2 + 2} = \frac{29}{10} = 2.9$$
$$\overline{X^2} = \frac{1 \cdot 2 + 4 \cdot 3 + 9 \cdot 1 + 16 \cdot 2 + 25 \cdot 2}{10} = \frac{105}{10} = 10.5$$
$$\sigma^2 = 10.5 - 2.9^2 = 2.09$$
$$\sigma = \sqrt{2.09} \approx 1.45$$

По 1 баллу за каждую величину, всего 4 балла

Схожие вычисления помогут нам сегодня определить соответствует ли модель частицы в одномерном ящике принципу неопределенности Гейзенберга или нет. Модель частицы в одномерном ящике предполагает, что в интервале  $[0, L]$  волновая функция частицы имеет следующую форму:

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi n x}{L}$$

Где  $n$  – натуральное число. Коэффициент  $\sqrt{\frac{2}{L}}$  нужен для того, чтобы волновая функция была нормализована на единицу:

$$\int_0^L \Psi_n^2(x) dx = \int_0^L \frac{2}{L} \sin^2 \frac{\pi n x}{L} dx = 1$$

2. Найдите среднее значение координаты  $x$  (таким образом вы найдете среднее местоположение частицы в одномерном ящике!). Для этого возьмите следующий интеграл:

$$\bar{x} = \int_0^L x \Psi_n^2(x) dx$$

*Подсказка:* вам может пригодиться следующий неопределенный интеграл:

$$\int x \sin^2 ax dx = \frac{\sin^2 ax}{8a^2} - \frac{\cos^2 ax}{8a^2} - \frac{x \sin ax \cos ax}{2a} + \frac{x^2}{4} + C$$

Для начала запишем интеграл, который нам нужно найти:

$$\bar{x} = \int_0^L \frac{2}{L} x \cdot \sin^2 \frac{\pi n x}{L} dx$$

Если мы запишем  $a = \frac{\pi n}{L}$ , мы сможем применить интеграл из подсказки. Рассмотрим чему будет равно каждое слагаемое при расчете определенного интеграла от 0 до  $L$ .

$$\frac{\sin^2 \frac{\pi n L}{L}}{8a^2} - \frac{\sin^2 \frac{\pi n 0}{L}}{8a^2} = 0 - 0 = 0$$

Учитывая, что  $\sin \pi n = 0$  для любых целых значений  $n$ .  $\sin 0 = 0$

Аналогично:

$$\frac{\cos^2 \frac{\pi n L}{L}}{8a^2} - \frac{\cos^2 \frac{\pi n 0}{L}}{8a^2} = 1 - 1 = 0$$

Также:

$$\frac{L \sin \frac{\pi n L}{L} \cos \frac{\pi n L}{L}}{2a} - \frac{0 \sin \frac{\pi n 0}{L} \cos \frac{\pi n 0}{L}}{2a} = 0 - 0$$

Таким образом, единственное ненулевое слагаемое:

$$\frac{L^2}{4} - 0 = \frac{L^2}{4}$$

Наконец:

$$\bar{x} = \frac{2}{L} \cdot \frac{L^2}{4} = \frac{L}{2}$$

(4 балла за нахождение среднего значения координаты)

3. Покажите, что среднее значение величины  $x^2$  для частицы в одномерном ящике равно:

$$\overline{x^2} = \frac{L^2}{3} - \frac{L^2}{2n^2\pi^2}$$

Подсказка: для этого вам нужно взять интеграл:

$$\overline{x^2} = \int_0^L x^2 \Psi_n^2(x) dx$$

Еще одна подсказка: вам может пригодиться следующий неопределенный интеграл:

$$\int x^2 \sin^2 ax dx = \frac{\sin 2ax}{8a^3} - \frac{x \cos 2ax}{4a^2} - \frac{x^2 \sin 2ax}{4a} + \frac{x^3}{6} + C$$

Для того чтобы применить интеграл из подсказки, нам нужно определить  $a = \frac{\pi n}{L}$ .  
Посчитаем чему будет равно каждое слагаемое при интегрировании в интервале  $[0; L]$ .

$$\frac{\sin \frac{2\pi nL}{L}}{8a^3} - \frac{\sin \frac{2\pi n0}{L}}{8a^3} = 0 - 0 = 0$$

Аналогично:

$$\frac{L \cos \frac{2\pi nL}{L}}{4a^2} - \frac{0 \cos \frac{2\pi n0}{L}}{4a^2} = \frac{L}{4a^2} = \frac{L^3}{4\pi^2 n^2}$$

И

$$\frac{L^2 \sin \frac{2\pi nL}{L}}{4a} - \frac{0 \sin \frac{2\pi n0}{L}}{4a} = 0 - 0 = 0$$

Наконец:

$$\frac{L^3}{6} - 0 = \frac{L^3}{6}$$

Таким образом:

$$\overline{x^2} = \frac{2}{L} \left( \frac{L^3}{6} - \frac{L^3}{4\pi^2 n^2} \right) = \frac{L^2}{3} - \frac{L^2}{2\pi^2 n^2}$$

2 балла за нахождение среднего значения квадрата координаты

4. Определите дисперсию координаты  $x$ , т.е.  $\sigma_x^2$ . Совет: в финальном ответе вынесите множитель  $\frac{L^2}{4\pi^2 n^2}$  за скобки.

$$\sigma_x^2 = \overline{x^2} - (\bar{x})^2 = \frac{L^2}{3} - \frac{L^2}{2\pi^2 n^2} - \frac{L^2}{4} = \frac{L^2}{12} - \frac{L^2}{2\pi^2 n^2} = \left( \frac{L}{2\pi n} \right)^2 \left( \frac{\pi^2 n^2}{3} - 2 \right)$$

1 балл за нахождение дисперсии.

Не унывайте! Следующие два интеграла будут гораздо приятнее.

5. Определите среднее значение импульса частицы в одномерном ящике  $\bar{p}$ . Для этого вам нужно будет сделать два шага:

Во-первых, упростите следующее выражение (для этого – продифференцируйте его).

$$A = \left( -i\hbar \frac{d}{dx} \right) \left[ \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi n x}{L} \right]$$

Где  $i$  – мнимая единица (примите ее как обычную константу), а  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ . Дальше возьмите следующий интеграл:

$$\bar{p} = \int_0^L \left[ \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi n x}{L} \right] \cdot A \, dx$$

Подсказка: нетрудно заметить, что

$$\int_0^L dx \sin \frac{\pi n x}{L} \cos \frac{\pi n x}{L} = 0$$

Начнем с упрощения  $A$

$$A = -i\hbar \frac{2}{L} \frac{d}{dx} \sin \frac{\pi n x}{L} = -i\hbar \frac{2}{L} \frac{\pi n}{L} \cos \frac{\pi n x}{L}$$

Теперь:

$$\bar{p} = -i\hbar \frac{2}{L} \frac{\pi n}{L} \int_0^L dx \sin \frac{\pi n x}{L} \cos \frac{\pi n x}{L} = 0$$

2 балла за нахождение среднего импульса.

6. Развязка близко! Надо найти среднее значение квадрата импульса. Для этого надо упростить выражение  $B$  (продифференцировав дважды) и решить последующий интеграл.

$$B = -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2} \left[ \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi n x}{L} \right]$$
$$\overline{p^2} = \int_0^L \left[ \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi n x}{L} \right] \cdot B dx$$

Подсказка: численное значение интеграла в этом пункте вы можете определить без решения самого интеграла!

$$B = \hbar^2 \frac{2}{L} \frac{\pi^2 n^2}{L^2} \sin \frac{\pi n x}{L}$$
$$\overline{p^2} = \hbar^2 \frac{\pi^2 n^2}{L^2} \int_0^L \frac{2}{L} \sin^2 \frac{\pi n x}{L} dx$$

Заметим, что этот интеграл – это ничто иное как нормировка волновой функции!

$$\overline{p^2} = \frac{\pi^2 n^2 \hbar^2}{L^2}$$

3 балла за нахождение среднего квадрата импульса.

7. Величина, которую вы нашли в предыдущем пункте,  $\overline{p^2}$ , называется среднеквадратическим импульсом. С ее помощью можно найти среднее значение энергии:  $\bar{E} = \overline{p^2}/2m$ . Чему равно  $\bar{E}$ ?

$$\bar{E} = \frac{\pi^2 n^2 \hbar^2}{2mL^2} = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}$$

1 балл

8. Настал момент, которого вы так ждали! Определите  $\sigma_p$  (стандартное отклонение импульса),  $\sigma_x$  (стандартное отклонение координат). Соответствуют ли эти значения принципу неопределенности Гейзенберга?

Справочная информация: принцип неопределенности Гейзенберга:  $\sigma_x \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2}$

В первую очередь, определим дисперсию импульса:

$$\sigma_p^2 = \overline{p^2} - (\bar{p})^2 = \frac{\pi^2 n^2 \hbar^2}{L^2}$$

$$\sigma_p = \frac{\pi n \hbar}{L}$$

$$\sigma_x = \sqrt{\sigma_x^2} = \frac{L}{2\pi n} \sqrt{\frac{\pi^2 n^2}{3} - 2}$$

Наконец:

$$\sigma_x \sigma_p = \frac{\pi n \hbar}{L 2\pi n} \sqrt{\frac{\pi^2 n^2}{3} - 2}$$

$$\sigma_x \sigma_p = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{\pi^2 n^2}{3} - 2}$$

1 балл за  $\sigma_p$ , 1 балл за  $\sigma_x$  и 1 балл за  $\sigma_x \sigma_p$

Поскольку значение под квадратным корнем всегда больше единицы, принцип неопределенности Гейзенберга соблюдается всегда. 1 балл за вывод.

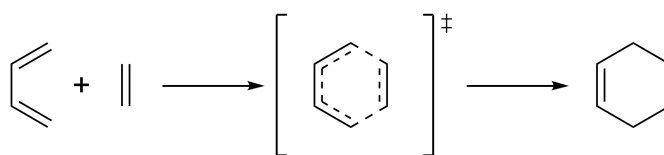
## Задача №7. Перициклические реакции (Тайшыбай А.)

7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	7.7	7.8	7.9	Всего	Вес (%)
4	10	20	6	21	2.5	4	3	6	76.5	9

### Часть 1. Реакция Дильса-Альдера

Реакция Дильса-Альдера является одной из самых главных перициклических реакций. Механизм данной реакции достаточно прост: движущей силой является образование двух  $\sigma$ -связей из двух  $\pi$ -связей. Для описания ее протекания используется теория граничных орбиталей (ТГО), которая основана на учете взаимодействия лишь граничных молекулярных орбиталей – высшей заполненной и низшей свободной молекулярных орбиталей (ВЗМО и НСМО)

Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.  
Комплект решений теоретического тура. 11 класс.

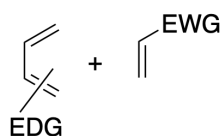


циклическое переходное состояние

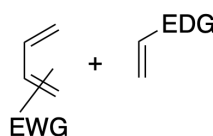
1. Нарисуйте диаграмму молекулярных орбиталей для бутадиена-1,3 и этилена с указанием ВЗМО и НСМО. Сколько возможных взаимодействий ВЗМО-НСМО существует в данной реакции?



Теперь усложним нашу реакцию, добавив элементы, встречающиеся в реальном органическом синтезе: электрон-донорные (EDG, ЭДГ) и электрон-акцепторные группы (EWG, ЭАГ). Рассмотрим региоселективность реакции Дильса-Альдера в двух вариантах протекания реакции: классическом и обратном.



Классический вариант



Обращенный вариант

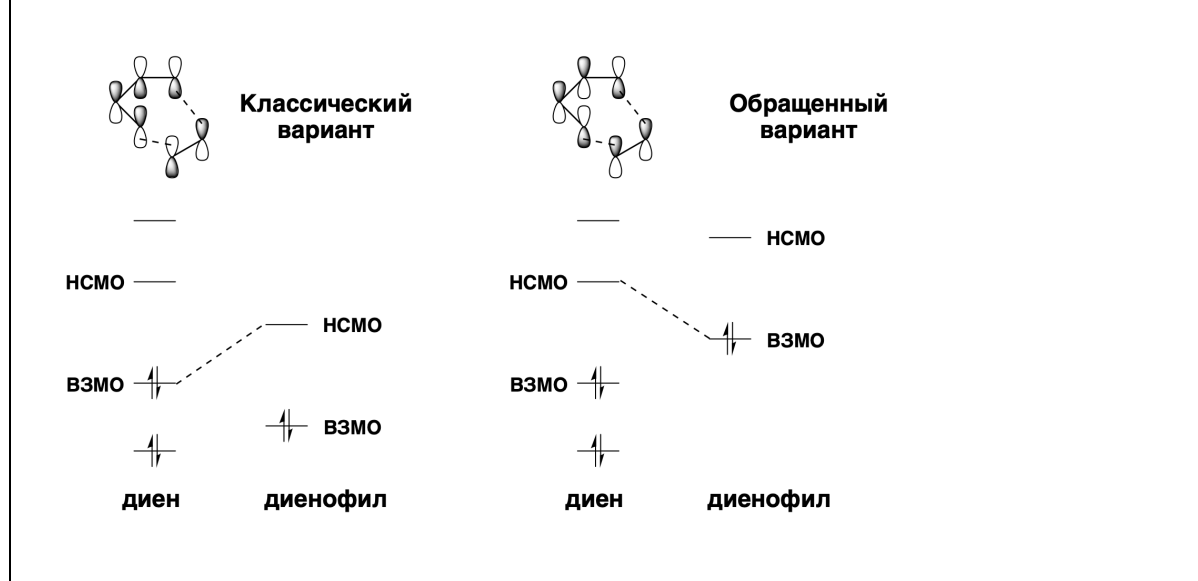
Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.  
Комплект решений теоретического тура. 11 класс.

2. Нарисуйте диаграмму молекулярных орбиталей для диена и диенофила, указанных выше. Нарисуйте взаимодействие граничных МО в классическом и обращенном вариантах. Каким образом наличие ЭДГ и ЭАГ влияет на диаграмму МО?

Наличие ЭДГ повышает энергию МО - 1 балл

Наличие ЭАГ понижает энергию МО - 1 балл

Правильно нарисованные диаграммы МО диена - 2 балла, диенофила - 2 балла (для классического и обращённого вариантов по 2 б. на диен и диенофил)

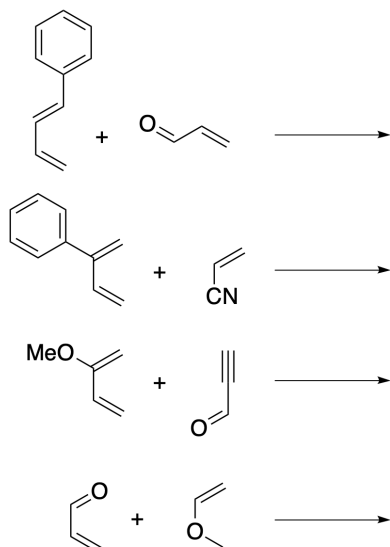


При определении региоселективности реакции, необходимо учитывать не только орбитальные взаимодействия, но и распределение электронной плотности.

3. Запишите основной продукт (без учета стереохимии) каждой реакции. Обязательно укажите резонансные структуры, обосновывающие образование того региоизомера, который вы указали. Укажите вариант (классический или обращенный) протекания реакции для каждого случая.



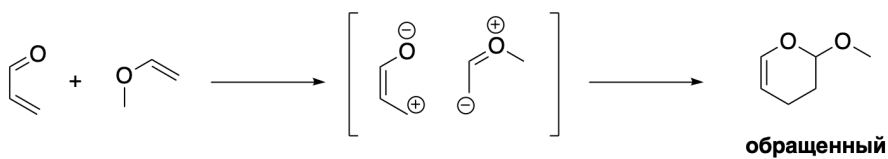
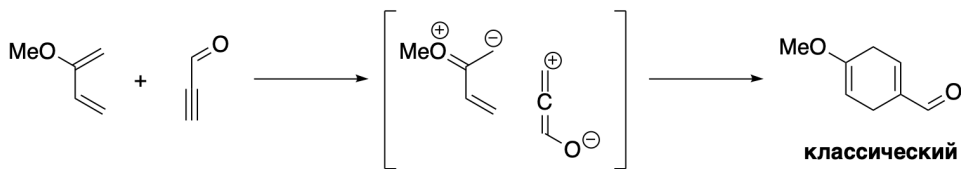
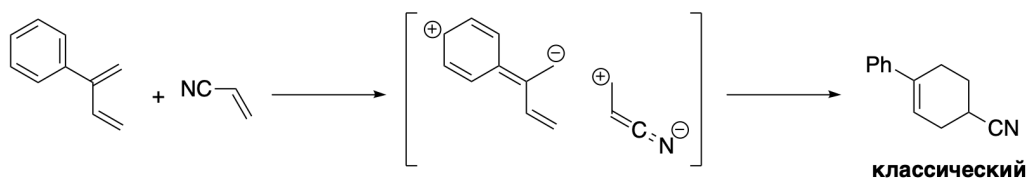
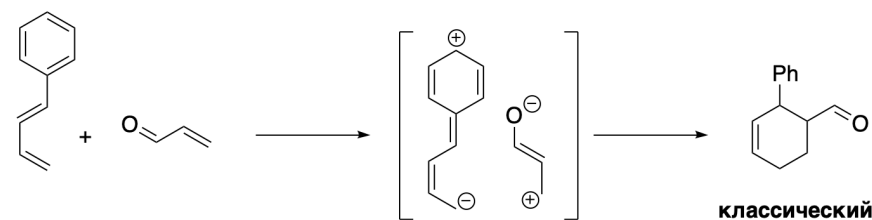
Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.  
Комплект решений теоретического тура. 11 класс.



За каждый правильный продукт - 2 балла

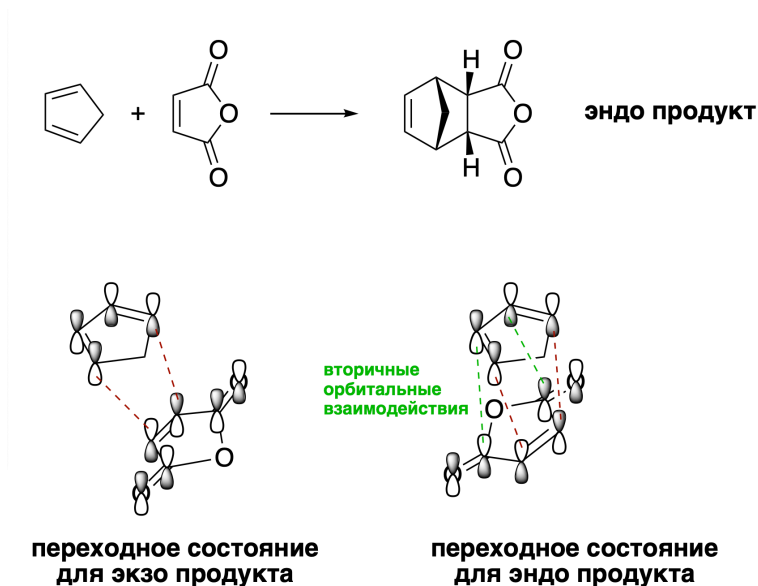
За каждый правильно указанный тип протекания реакции - 1 балл

За каждые правильно нарисованные резонансные структуры - 2 балла



Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.  
Комплект решений теоретического тура. 11 класс.

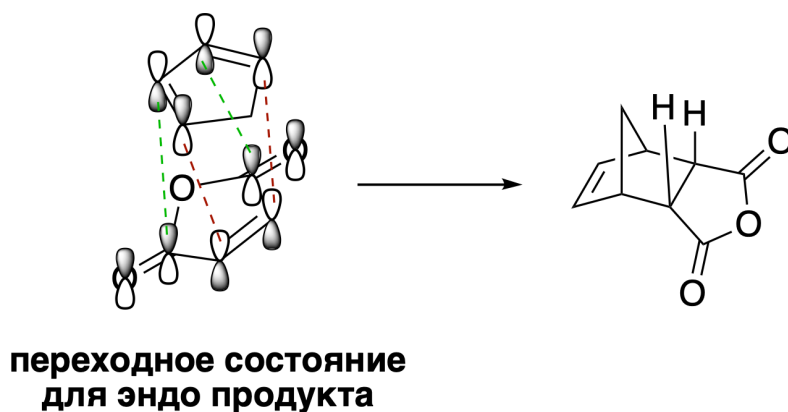
При определении относительной конфигурации стереоцентров в реакции Дильса-Альдера важную роль играют вторичные орбитальные взаимодействия – они являются решающими при определении стереохимии и образования эндо- или экзо-аддуктов. Вторичные орбитальные взаимодействия – дополнительные связывающие перекрытия орбиталей, не являющихся граничными. Для примера рассмотрим реакцию цикlopентадиена и малеинового ангидрида, в которой участвуют ВЗМО диена и НСМО диенофила.



4. Какой продукт образуется, если в реакции будут участвовать НСМО диена и ВЗМО диенофила? Объясните свой ответ.

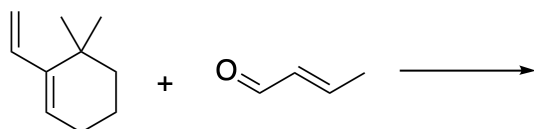
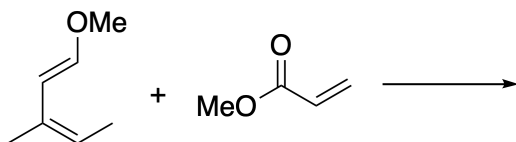
Правильно указаны орбитальные взаимодействия - 4 балла (правильно нарисованы МО диена и диенофила - по 1 баллу, правильно указаны первичные и вторичные орбитальные взаимодействия - 2 балла)

Правильно указан эндо-продукт и его структура - 2 балла (эндо-продукт без объяснения - 1 балл)



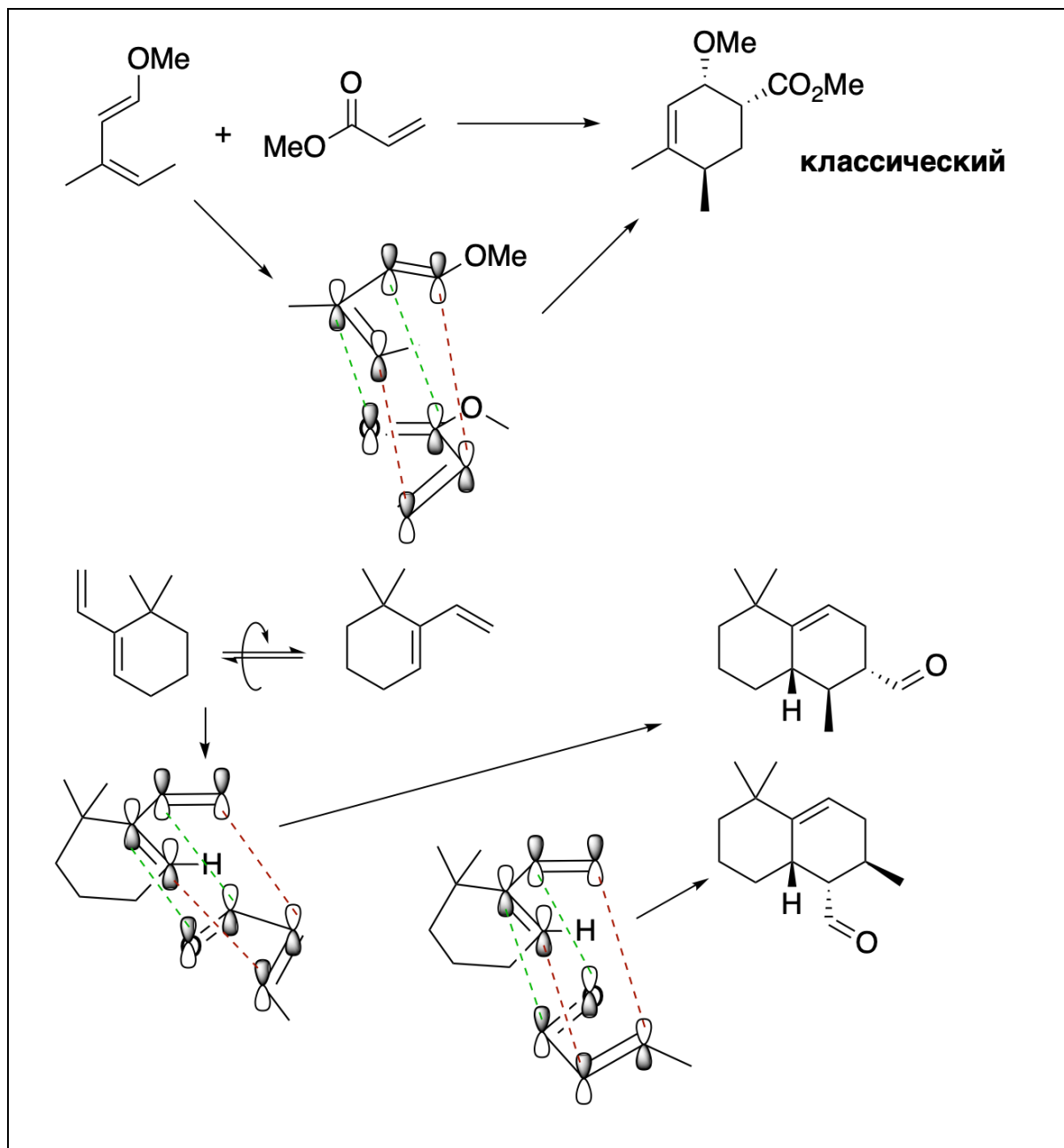
Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.  
Комплект решений теоретического тура. 11 класс.

5. Определите продукты реакций и объясните их образование, учитывая региоселективность и стереохимию. Покажите орбитальные взаимодействия между реагентами.



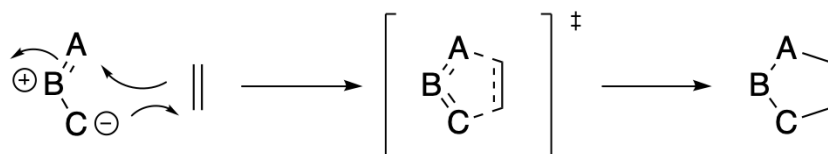
Правильно указаны орбитальные взаимодействия - 4 балла x3 (правильно нарисованы МО диена и диенофила - по 1 баллу x3, правильно указаны первичные и вторичные орбитальные взаимодействия - 2 балла x3)

Правильно указаны продукты с учётом стереохимии - 3 балла x3



## Часть 2. 1,3-диполярные циклоприсоединения

1,3-диполярное циклоприсоединение также является типом перicyклических реакций, в которой роль привычного диена из реакции Дильса-Альдера выполняет молекула-диполь.

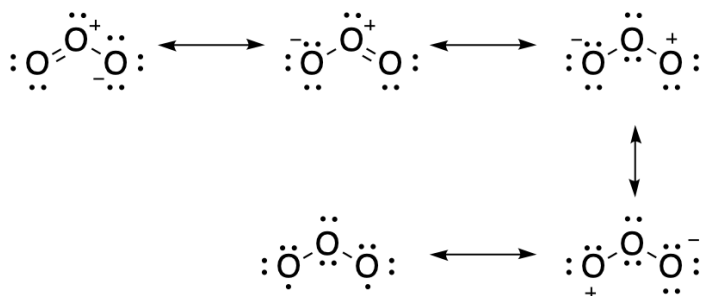


**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.  
Комплект решений теоретического тура. 11 класс.**

Примером 1,3-диполярного циклоприсоединения является реакция озонлиза, в результате которой происходит разрыв и окисление двойной связи, которым предшествует образование циклического интермедиата – триоксолана.

6. Нарисуйте структуру Льюиса для молекулы озона. Запишите всевозможные резонансные структуры

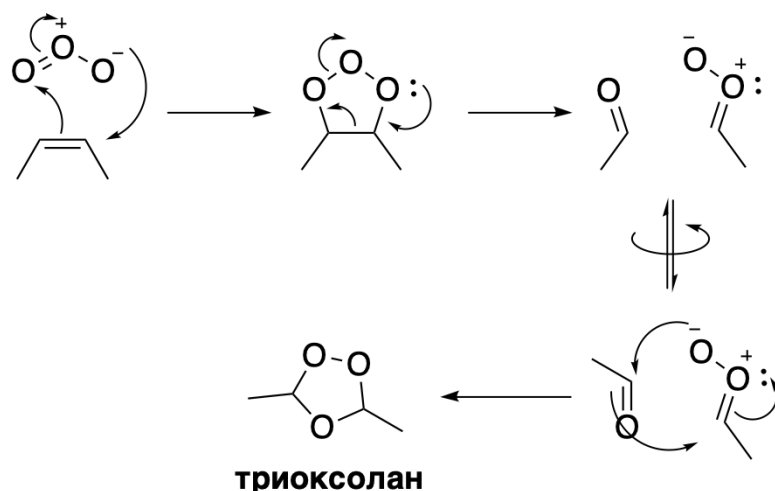
Правильно указаны резонансные структуры - 0.5 x5



Триоксолан образуется в результате двух 1,3-диполярных циклоприсоединений между которыми происходит ретро 1,3-диполярное циклоприсоединение

7. Предложите механизм озонлиза бут-2-ена до момента образования триоксолана

Правильно предложен механизм - 4 балла (каждая стадия - 1 балл)

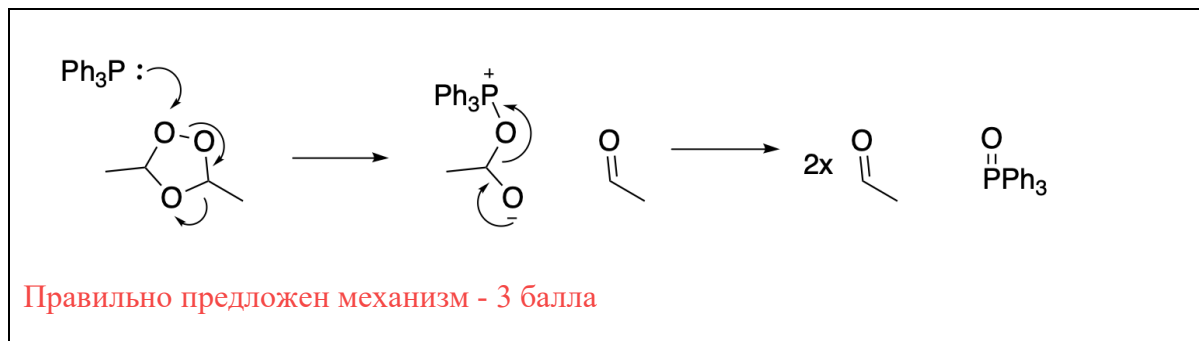


В реакции озонлиза, триоксолан является лишь интермедиатом, а не конечным продуктом. Исход реакции зависит от условий, которым подвергается интермедиат: для неполного окисления двойной связи используется трифенилфосфин или диметилсульфид.

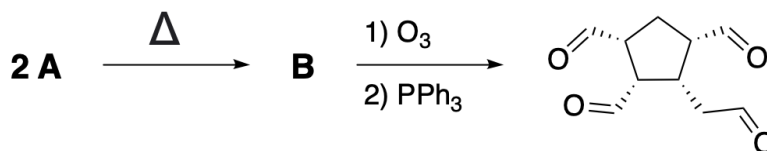
8. Закончите механизм озонлиза бут-2-ена с трифенилфосфином.

**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.  
Комплект решений теоретического тура. 11 класс.**

*Подсказка:* фосфор имеет высокое сродство к кислороду, а продукты озонлиза активно участвуют в альдольной конденсации



9. Расшифруйте вещества А и В.

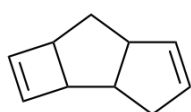


Для расшифровки соединений А и В можно пойти ретросинтетическим путем. Зная, что конечный продукт является результатом озонлиза, можем принять две возможные структуры В. Однако, одна из структур не подходит, так как не является продуктом димеризации, поэтому остаётся лишь один вариант структуры - 2 балла

Соединение В является эндо-продуктом, образующийся в результате реакции Дильса-Альдера двух молекул циклопентадиена

Правильно указаны соединения А и В - по 3 балла

Принятие неправильной структуры В - 0 баллов



не подходит, т.к.  
не может быть  
продуктом димеризации



**В**

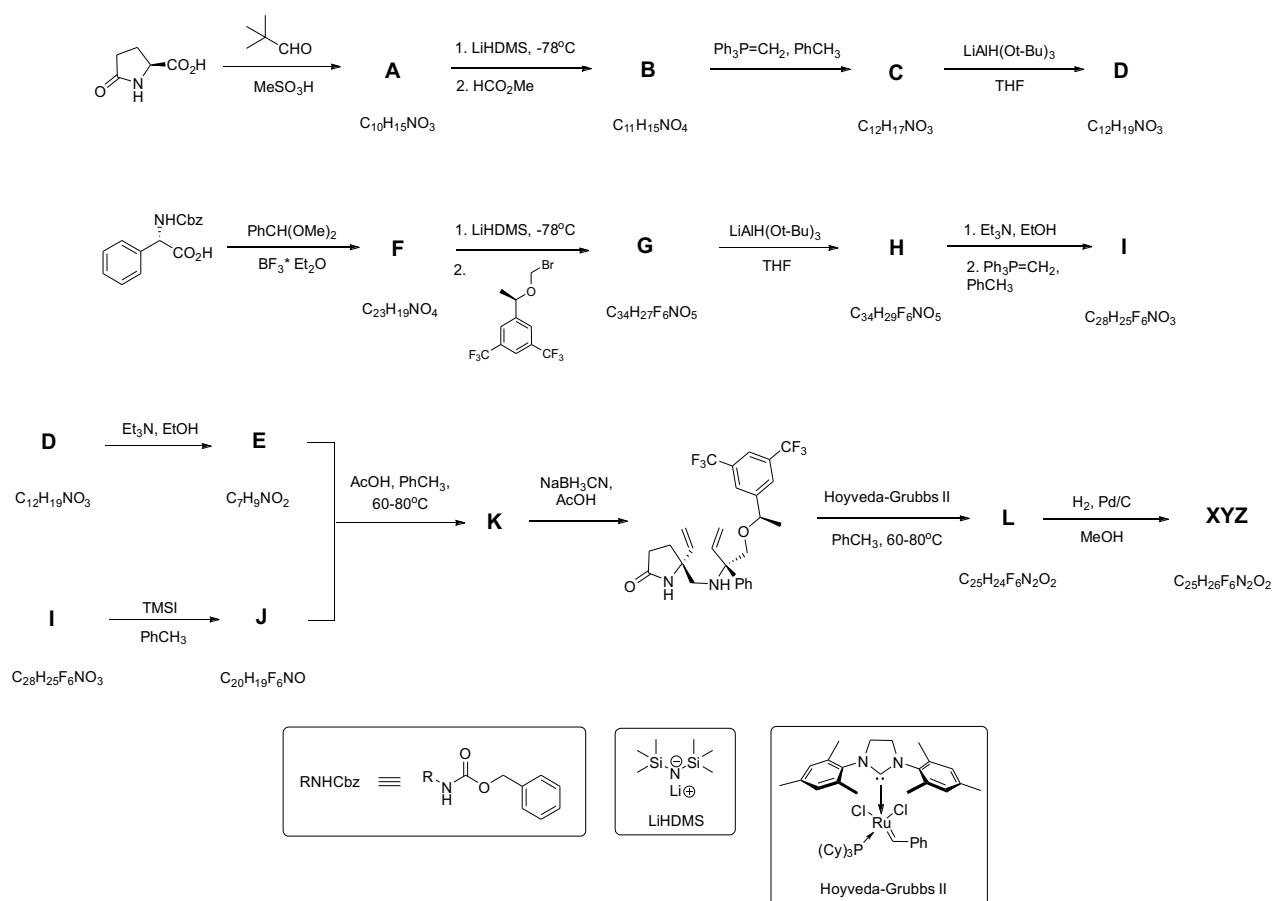


**А**

## Задача №8. Синтез противорвотного средства (Загрибельный Б.)

8.1	Всего	Вес (%)
13	13	12

В терапии онкологических заболеваний используют химиотерапевтические препараты. К сожалению, эти препараты, будучи высокотоксичными веществами, вызывают огромное количество побочных действий, самыми безобидными из которых являются тошнота и рвота. Тем не менее, для улучшения качества жизни пациента ему прописывают прием противорвотных средств. Синтез одного из таких препаратов XYZ, являющегося антагонистом тахикининового рецептора, зашифрован в следующей схеме:



Предложите структуры веществ A-L, XYZ с учетом правильной стереохимии, учитывая следующие замечания:

1. Соединения A-D содержат по два цикла
2. Соединения G и H содержат равное количество циклов
3. LiHDMS – сильное ненуклеофильное основание
4. Превращение в соединения A и F имеют одинаковый химизм
5. Превращение I в J приводит к удалению Cbz защитной группы

6. Катализатор Ховейды-Граббса второго поколения способствует метатезису алкенов

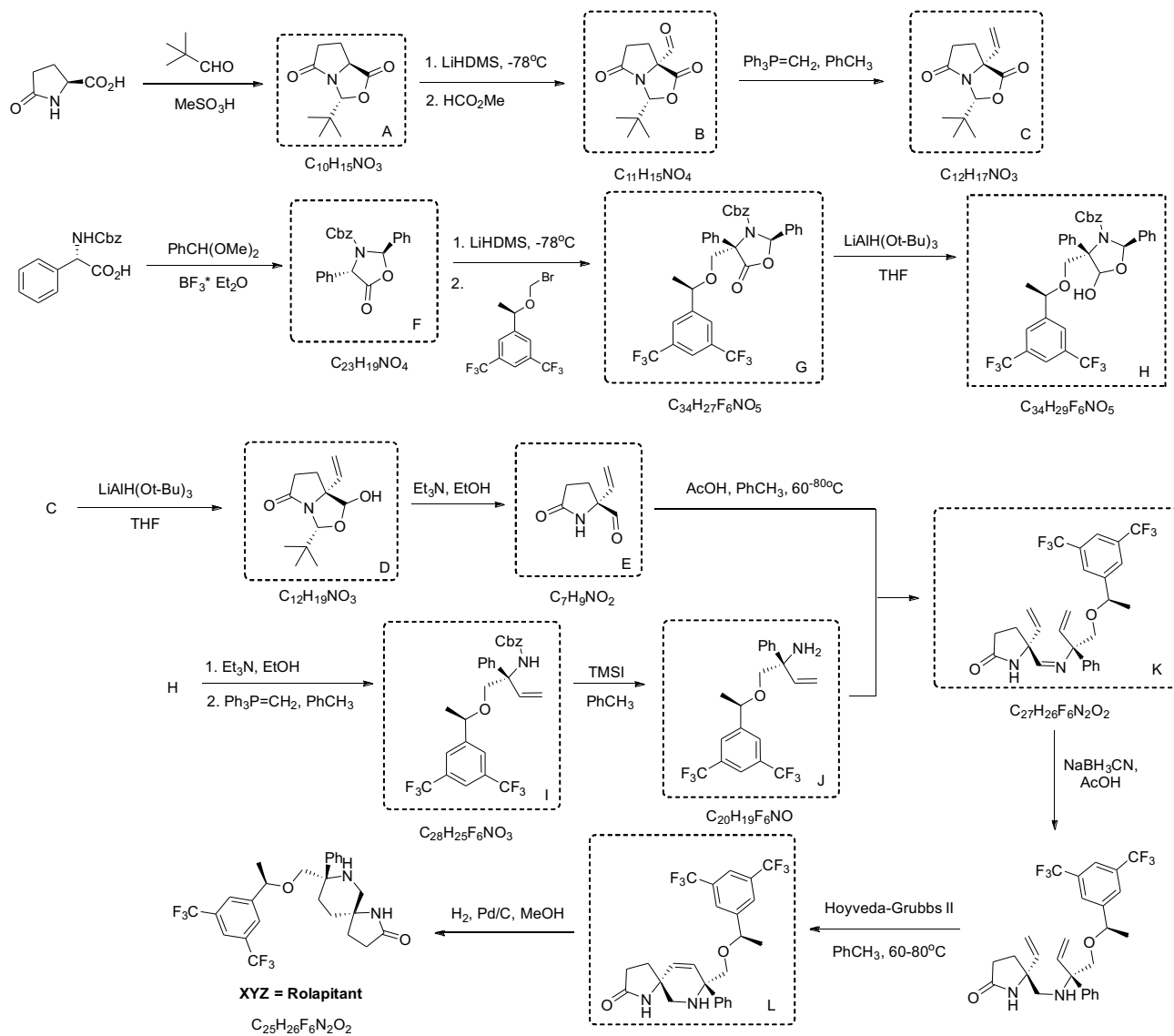
**Решение:**

Начнем с конца. Метатезис двух алкеновых компонент приводит к циклизации с образованием вещества L. Образующуюся двойную связь C=C восстанавливают до насыщенной и получают препарат Ролапитант (XYZ), антагонист NK1 рецептора.

Вещества A и F образуются одинаково – в результате получают сложные эфиры полуаминалей. Стереохимия образования A и F определяется стереохимией исходных производных аминокислот, которые направляют присоединение альдегида с наименее пространственно-затрудненной стороны, но также может быть извлечена из промежуточного продукта схемы. Формилирование вещества A метилформиатом происходит после депротонирования LiHDMS. Стереохимия формилирования может быть извлечена из промежуточного продукта, указанного на схеме. Затем альдегид B превращается по реакции Виттига в вещество C. Вещество F тоже сначала депротонируют, а потом алкилируют и получают продукт G, стереохимия которого определяется объемным фенильным заместителем при полуаминальном атоме углерода, но также стереохимия G может быть извлечена из промежуточного продукта схемы. Что G, что C, при действии восстановительного агента претерпевают превращение их лактонового фрагмента в циклический полуацетальный. В основной среде происходит разрушение полуаминального фрагмента, что в случае D, что в случае H. Последнее после высвобождения альдегидной группы также подвергают реакции с реагентом Виттига в результате чего образуется вещество I, у которого на следующем этапе удаляют Cbz-защитную группу. Вещества E и J вступают в кислой среде в реакцию образования основания Шиффа K, которое затем восстанавливают во вторичный амин, указанный на схеме, при помощи цианборгидрида натрия.



**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.  
Комплект решений теоретического тура. 11 класс.**



За каждую верную структуру вещества – по 1 баллу, итого 13 баллов. За неверную конфигурацию одного стереоцентра при верной структуре -- 0.5 балла. Если более одного стереоцентра обозначено неверно при верной структуре – 0.25 балла.