

ТЕКСТЫ ОЛИМПИАДНЫХ ЗАДАНИЙ РЕГИОНАЛЬНОГО ЭТАПА
ВСЕРОССИЙСКОЙ ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ

(для участников)

1 тур

2025–2026

11 класс

В решении приводите подробные расчеты, все ответы обосновывайте!

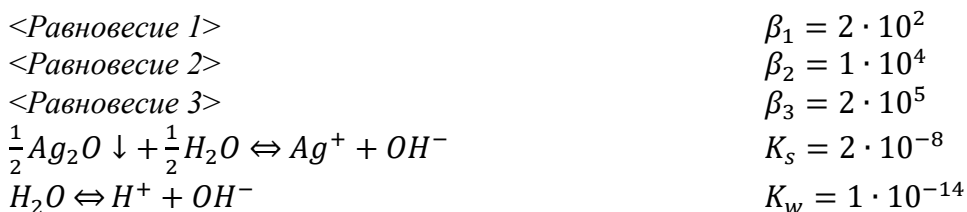
Ответы без расчетов и обоснования не оцениваются!

Задача 11-1

«Серебряный век» химических равновесий

Химик Колбочкин нашёл в архивах старые записи ученого, пытавшегося охарактеризовать химические равновесия в водной суспензии оксида серебра(I). К сожалению, часть записей стерлась от времени. Помогите Колбочкину восстановить пропуски в записях и ответьте на поставленные вопросы.

-----Начало записей-----

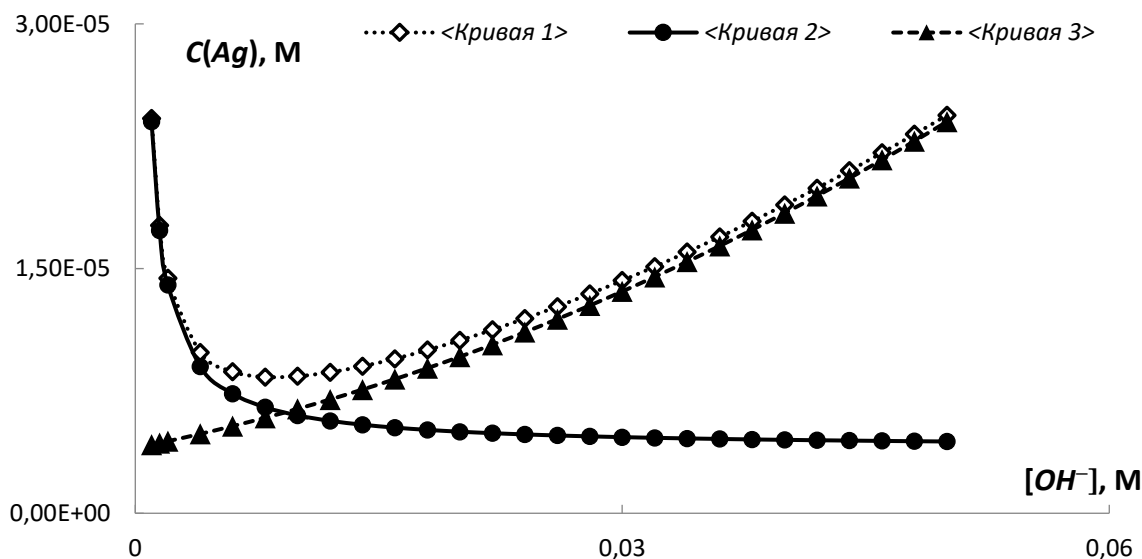


$$C(Ag) = [Ag^+] + [AgOH] + \langle \text{Пропуск 1} \rangle + [Ag(OH)_2^-] = \quad (1)$$

$$= [Ag^+] + \beta_1[Ag^+][OH^-] + \beta_2[Ag^+][OH^-]^2 + \langle \text{Пропуск 2} \rangle \cdot [OH^-]^3 = \quad (2)$$

$$= \langle \text{Пропуск 3} \rangle \cdot \left(\frac{1}{[OH^-]} + \langle \text{Пропуск 4} \rangle + \beta_2[OH^-] + \beta_3[OH^-]^2 \right) \quad (3)$$

График изменения растворимости оксида серебра(I) в зависимости от $[OH^-]$:



$$\frac{dC(Ag)}{d[OH^-]} = K_s \left(-\frac{1}{[OH^-]^2} + \beta_2 + 2\beta_3[OH^-] \right) \quad (4)$$

$$-\frac{1}{[OH^-]_m^2} + \langle \text{Пропуск 5} \rangle \approx 0 \quad (5)$$

$$[OH^-]_m \approx \frac{1}{\sqrt{\langle \text{Пропуск 6} \rangle}} \quad (6)$$

$$C_m(Ag) \approx K_s (\langle \text{Пропуск 7} \rangle + 2\sqrt{\beta_2} + \frac{\beta_3}{\beta_2}) \quad (7)$$

$$[H^+] + [Ag^+] - [OH^-] - [Ag(OH)_2^-] - 2\langle \text{Пропуск 8} \rangle = 0 \quad (8)$$

$$\frac{K_w}{\langle \text{Пропуск 9} \rangle} + [Ag^+] - [OH^-] - \beta_2 K_s [OH^-] - 2\beta_3 K_s [OH^-]^2 = 0 \quad (9)$$

$$K_w + K_s - (1 + \beta_2 K_s + 2\beta_3 K_s [OH^-])[OH^-]^2 = 0 \quad (10)$$

$$[OH^-] \approx \sqrt{\langle \text{Пропуск 10} \rangle} \quad (11)$$

-----Конец записей-----

Вопросы:

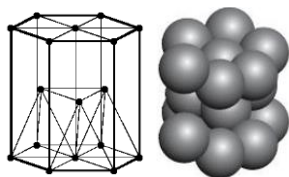
1. Что должно быть вместо *Пропусков 1–10* в записях ученого? Запишите ответы.
2. Какими химическими уравнениями описываются *Равновесия 1–3*? Запишите их.
3. Какая из *Кривых 1–3* отвечает растворимости оксида серебра(I)? Какими математическими выражениями описываются две другие кривые? Запишите эти выражения.
4. Какое значение pH создается в водной суспензии оксида серебра(I)?
5. Вычислите при каком значении $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 14 - \lg[\text{OH}^-]$ в диапазоне 0 – 14 растворимость оксида серебра(I) будет минимальна?
6. Рассчитайте минимальную концентрацию (в моль/л) растворенного серебра над осадком его оксида, которой можно достичь, варьируя pH в диапазоне 0 – 14?
7. В 1 литре воды приготовили суспензию Ag_2O , рассчитайте сколько грамм осадка растворится?
8. Сколько грамм NaOH нужно добавить к суспензии оксида серебра в воде, чтобы масса осадка осталась неизменной? Ответ не равен нулю.

В ответах на 4 и 5 вопросы значения pH округлите до целых.

Обязательно приводите в решении все формулы, по которым Вы проводите расчеты!

Задача 11-2

Около 100 лет назад был открыт один из самых редких и рассеянных элементов **X**. В природной смеси изотопов ${}^{\text{nat}}\text{X}$ содержатся: стабильный ${}^A_Z\text{X}$ (37.40 %, с четным числом нейтронов) и радиоактивный ${}^{A+2}_Z\text{X}$ (62.60 %, $T_{1/2} = 43.5$ млрд лет), продуктом распада которого является стабильный нуклид **Q*** одного из благородных металлов.



Кристаллическая
решетка **X**

Плотность **X** 21.03 г/см³, радиус атома 1.375 Å. Металл **X** кристаллизуется в плотнейшей гексагональной упаковке (см. рисунок расстояния между всеми соседним атомами одинаковые).

Максимальные количества элемента **X** (до 0.1 %) обнаружены в молибдените ($\omega_{\text{Mo}} = 59.94\%$) (можно рассматривать как смесь молибденита с изоморфным ему **X1**), который является основным источником **X**. При обжиге молибденита в том числе образуется летучее соединение **X2**, (*p-ция 1, 2*), которое концентрируется в продуктах пылеуловительных систем в виде светло-желтого кристаллического вещества, которое взаимодействует с горячей водой с образованием сильной кислоты **X3** (*p-ция 3*). Плохо растворимая аммонийная соль этой кислоты при нагревании восстанавливается водородом с образованием металла **X** (*p-ция 4*).

При взаимодействии калиевой соли кислоты **X3** ($m = 1.100$ г) со смесью концентрированных бромоводородной и фосфорноватистой кислот с последующим добавлением бромида цезия выпадают черные пластинчатые кристаллы ($m = 2.210$ г, выход 91%) комплексной соли **X4** (*р-ция 5* – последовательные стадии запишите одним уравнением). Анион соли **X4** является биядерным кластером без мостиковых атомов с двумя удивительными особенностями: очень коротким расстоянием **X – X** (2.24 Å) и заслоненной конфигурацией лигандов.

Пара нуклидов $A+2Z\text{X}/\text{Q}^*$ нашла применение в геохронологии, так как в молибденитах элемент **Q** отсутствует, а накапливается исключительно *радиогенный Q**. Поэтому по соотношению атомов элементов **X** и **Q*** можно рассчитать возраст минерала. Так в карельских молибденитах соотношение атомов ^{nat}X и **Q** составляет 35 : 1.

Вопросы.

1. Рассчитайте объём элементарной ячейки металла **X**. (выведите все необходимые формулы! Ответ без вывода формул не оценивается)
2. Определите металл **X**, его природные нуклиды, формулу молибденита и соединений **X1 – X4**. Ответ подтвердите расчетами.
3. Запишите уравнения реакций *1 – 5*. Запишите упомянутое в задаче уравнение радиоактивного распада $A+2Z\text{X}$ с образованием **Q**.
4. Определите возраст карельского молибденита.

Справочные данные. $N_t = N_0 \cdot 2^{-\frac{t}{T_{1/2}}}$, где N_0 и N_t – количество *радиоактивных ядер* в начальный момент и момент времени t , соответственно; $T_{1/2}$ – период полураспада, время, за которое распадется половина радиоактивных ядер. $1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

Задача 11-3

Растворимость CO₂ в воде и в море

Растворение углекислого газа в воде играет важную роль не только в пищевой промышленности, но и в формировании всей экосистемы Земли. Изучим этот процесс с точки зрения термодинамики и кинетики. В табл. 1 приведены экспериментальные данные.

Таблица 1. Растворимость CO₂ в воде при давлении 1 атм

Температура, °С	10	15	20	25	30
Растворимость CO ₂ в воде, $\text{с} \cdot 10^5$, моль/см ³	5.34	4.54	3.91	3.40	2.99

1. Назовите ещё один газ, кроме CO₂, растворимость которого в воде определяет состояние биосферы. Сравните растворимость этого газа с растворимостью CO₂ и объясните различие.

2. При какой из указанных в таблице температур растворимость газа ближе всего к значению 1 объём CO_2 : 1 объём воды? Ответ подтвердите расчётом.
3. Приведите выражение для константы равновесия $\text{CO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{р-р})$ и найдите её значение при 25°C . В качестве стандартных примите давление 1 атм и концентрацию 1 моль/л.
4. Используя данные таблицы 1, рассчитайте энтальпию растворения CO_2 в воде. Примите, что она не зависит от температуры. Для расчёта можно выбрать любые две температуры.
5. Найдите рН насыщенного раствора CO_2 в воде при 25°C . Константы диссоциации H_2CO_3 : $K_1 = 4.5 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 4.70 \cdot 10^{-11}$.
6. Для изучения кинетики растворения CO_2 в воде термостатируемый металлический цилиндр при 25°C заполнили наполовину дистиллированной водой, а в оставшуюся половину быстро ввели углекислый газ до давления 1 атм. После этого измеряли зависимость давления над раствором от времени. Оказалось, что растворение газа отлично описывается кинетикой 1-го порядка.

Постройте качественно график зависимости рН раствора от времени, от начала опыта до установления равновесия. На оси ординат укажите не менее двух числовых значений.

7. Таблица 2 характеризует зависимость растворимости CO_2 в солевых растворах от концентрации соли. Даны три водоёма: озеро Байкал, Чёрное море и Красное море. Расположите эти водоёмы в ряд по увеличению концентрации CO_2 в них в июле месяце. Объясните ответ.

Таблица 2. Растворимость CO_2 в растворах NaCl при 20°C и давлении 1 атм

Концентрация NaCl , М	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
Растворимость CO_2 , $\text{с} \cdot 10^5$, моль/см ³	2.90	2.65	2.17	1.76	1.47

Подсказка.

Зависимость константы равновесия от температуры: $\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \text{const.}$

Зависимость концентрации продукта от времени в реакции 1-го порядка:

$$C(t) = C(\infty)(1 - e^{-kt}).$$

Задача 11-4

И снова четыре элемента...

Молекулярные формулы четырёх веществ X_A – X_D , содержат атом одного из расположенных в одной группе Периодической системы элементов A – D , соответственно, и один и тот же общий фрагмент. Молекулярные массы этих соединений относятся как $1 : 1.236 : 1.925 : 2.64$, соответственно. Для синтеза соединений X_A – X_D используются два основных вида сырья. Эти виды сырья могут быть описаны с помощью ассоциативных рядов I и 2 , расположенных в приложении к задаче.

При кипячении сырья 1 с концентрированной серной кислотой образуется соединение E_A , которое при повышенной температуре разлагается с образованием равных количеств X_A и монооксида углерода. Вещество X_B получают обработкой X_A неприятно пахнущим газом F при $400\text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии оксида алюминия. При сгорании F в недостатке кислорода на стенках сосуда образуется жёлтый налёт простого вещества.

Основной компонент сырья 2 – вещество G – при температуре $1500\text{ }^\circ\text{C}$ разлагается с образованием бесцветного газа H , из которого в четыре стадии можно получить соединение X_D . На первом шаге H обрабатывают избытком формальдегида в присутствии карбида меди. Продуктом этой реакции является соединение I , при взаимодействии которого с хлористым тиоилом в хлористом метиле при $-30\text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии пиридина образуется вещество J . Его обработка избытком горячего этанольного раствора гидроксида калия позволяет получить вещество K , имеющее такой же качественный состав, что и H , но практически в два раза большую молекулярную массу. Взаимодействие K с натриевой солью элемента D в метаноле позволяет получить соединение X_D . В то же время единственным продуктом взаимодействия некоторого красного простого вещества и газа H при $400\text{ }^\circ\text{C}$ является соединение X_C .

Химические свойства соединений X_A – X_D во многом схожи, хотя есть и различия. Например, при взаимодействии с N,N -диметилформамидом в присутствии оксихлорида фосфора с последующим гидролизом все они дают соответствующие продукты E_A – E_D однотипного строения, отличающиеся только атомами элементов A – D . При взаимодействии с ацетилнитратом X_B и X_C образуют однотипные продукты L_B и L_C , соответственно. В то же время X_D с ацетилнитратом не реагирует, а X_A даёт продукт M , который можно затем превратить в L_A при действии пиридина. X_A реагирует с малеиновым ангидридом при комнатной температуре с образованием продукта N_A . В случае X_B аналогичный продукт N_B образуется только в жёстких условиях ($100\text{ }^\circ\text{C}$, 15 кбар). При взаимодействии X_C с малеиновым ангидридом в жёстких условиях получается продукт O , который вообще не содержит элемента C , а X_D с малеиновым ангидридом не реагирует.

Вопросы:

1. Какие два вида сырья используются для синтеза веществ X_A – X_D в задаче? Не забудьте подтвердить ваш ответ логическими рассуждениями.

2. Установите состав соединений X_A – X_D , F – K , M и O . Если вещество обладает изомерией, приведённая вами формула должна однозначно отражать порядок связи атомов в молекуле. Для трёх наборов веществ E_A – E_D , L_A – L_C и N_A – N_B приведите структурные формулы для одного любого вещества из каждого набора (например, можно привести структуры соединений E_A , L_A и N_A).

Дополнительная информация:

а) региоселективность образования продуктов E_A – E_D и L_B – L_C определяется устойчивостью катионных интермедиатов этих реакций;

б) вещество M содержит 41.6 масс. % углерода и не имеет в своей структуре связей $C=C$, сопряжённых с другими кратными связями или неподелёнными парами гетероатомов;

в) соединение O образуется в результате распада N_C .

3. Укажите тривиальные названия веществ X_A – X_D .

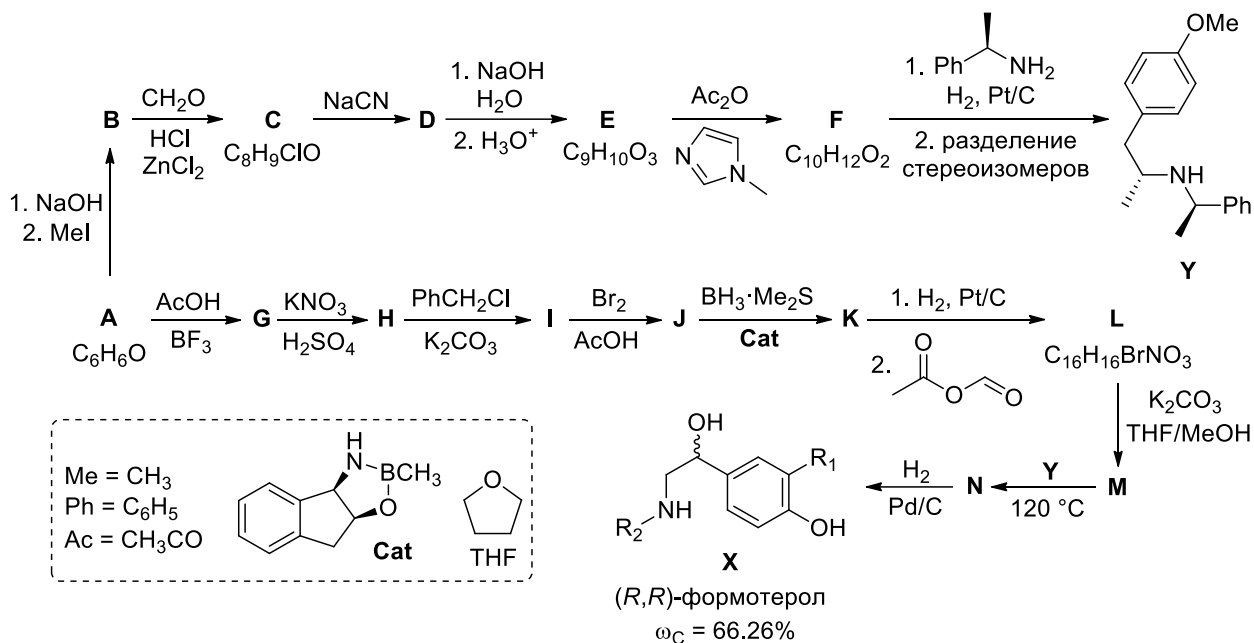
4. Поясните, с чем связана различная реакционная способность соединений X_A – X_D по отношению к малеиновому ангидриду.

Приложение к задаче

Сырьё 1:



постоянного кашля и астмы. Астма представляет собой серьезное хроническое заболевание, для лечения которого используются различные препараты, предназначенные для базисной и симптоматической терапии. К числу последних относятся вещества, которые позволяют снять приступ кашля – β_2 -адреномиметики. Ниже Вам предлагается расшифровать синтез и определить структурную формулу одного из селективных агонистов β_2 -адренорецепторов, применяемого для лечения бронхиальной астмы – (*R,R*)-формотерола **X**.



Вопросы:

1. Расшифруйте схему получения вспомогательного вещества **Y**, установив структурные формулы веществ **A** – **F**.
2. Расшифруйте схему синтеза (*R,R*)-формотерола и установите структурные формулы веществ **G** – **N** и **X**. Для указания конфигурации хиральных центров используйте клиновидные проекции (аналогично приведенной в условии структуре **Y**).