

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 обнаружил в архивах старые записи ученого, который пытался охарактеризовать химические равновесия в водной суспензии оксида серебра(I). К сожалению, часть записей стерлась. Помогите Колбочкину заполнить пропуски в записях и ответьте на вопросы.

-----Начало записей-----

<Равновесие 1>

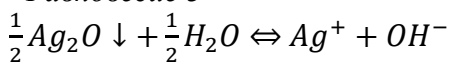
$$\beta_1 = 2 \cdot 10^2$$

<Равновесие 2>

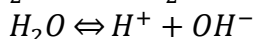
$$\beta_2 = 1 \cdot 10^4$$

<Равновесие 3>

$$\beta_3 = 2 \cdot 10^5$$



$$K_s = 2 \cdot 10^{-8}$$



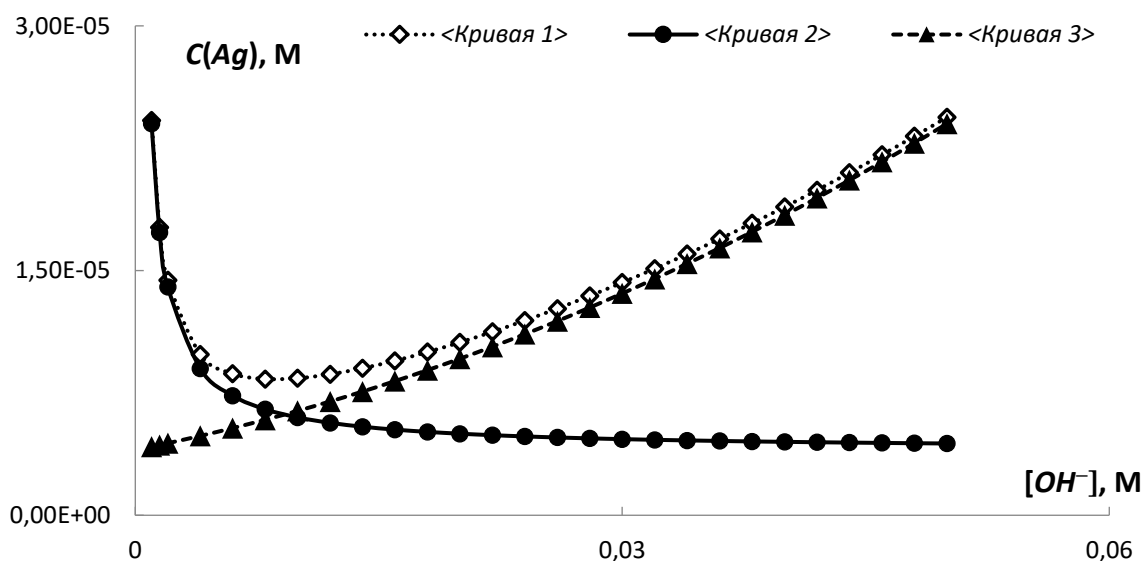
$$K_w = 1 \cdot 10^{-14}$$

$$C(Ag) = [Ag^+] + [AgOH] + \text{<Пропуск 1>} + [Ag(OH)_3^{2-}] = \quad (1)$$

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

-----Конец записей-----

Вопросы:

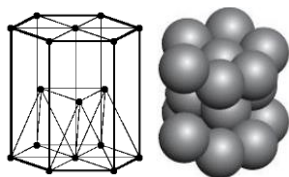
1. Что должно быть вместо *Пропусков 1–10* в записях ученого? Запишите ответы.
2. Какими химическими уравнениями описываются *Равновесия 1–3*? Запишите их.
3. Какая из *Кривых 1–3* отвечает растворимости оксида серебра(I)? Какими математическими выражениями описываются две другие кривые? Запишите эти выражения.
4. Какое значение pH создается в водной суспензии оксида серебра(I)?
5. Рассчитайте при каком значении $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 14 - \lg[\text{OH}^-]$ в диапазоне 0 – 14 растворимость оксида серебра(I) будет минимальна?
6. Вычислите 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 открыт один из самых редких и рассеянных элементов **X**. В природной смеси изотопов $^{\text{nat}}\text{X}$ содержатся: стабильный ^4_2X (37.40 %, с четным числом нейтронов) и радиоактивный $^{A+2}_2\text{X}$ (62.60 %, $T_{1/2} = 43.5$ млрд лет), продуктом распада которого является стабильный изотоп **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**), являющимся основным источником **X**. При обжиге молибденита в том числе образуется летучее соединение **X2**, (*р-ции 1, 2*), которое концентрируется в продуктах пылеуловительных систем в виде светло-желтого кристаллического вещества, которое взаимодействует с горячей водой с образованием сильной кислоты **X3** (*р-ция 3*). Плохо растворимая аммонийная соль этой кислоты при нагревании восстанавливается водородом с образованием металла **X** (*р-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: исключительно коротким расстоянием **X – X** (2.24 \AA) и заслоненной конфигурацией лигандов.

Пара изотопов $^{A+2}_{Z}\text{X}/\text{Q}^*$ 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 $^{\text{nat}}\text{X}$ и **Q** составляет 35 : 1.

Вопросы.

1. Вычислите объём элементарной ячейки металла **X**. (выведите все необходимые формулы! Ответ без вывода формул не оценивается)
2. Определите металл **X**, его природные изотопы, формулу молибденита и соединений **X1 – X4**. Ответ подтвердите расчетами.
3. Запишите уравнения реакций *1 – 5*. Приведите упомянутое в задаче уравнение радиоактивного распада $^{A+2}_{Z}\text{X}$ 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, °C	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. Запишите выражение для константы равновесия $\text{CO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{р-р})$ и вычислите её значение при 25 °С. В качестве стандартных примите давление 1 атм и концентрацию 1 моль/л.
4. Используя данные таблицы 1, рассчитайте энтальпию растворения CO_2 в воде. Считайте, что она не зависит от температуры. Для расчёта можно выбрать любые две температуры.
5. Определите pH насыщенного раствора CO_2 в воде при 25 °С. 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 °С 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. Выяснилось, что растворение газа отлично описывается кинетикой 1-го порядка.

Постройте качественно график зависимости pH 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 °С и давлении 1 атм

Концентрация NaCl, М	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
Растворимость CO_2 , $\text{г} \cdot 10^5$, 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 получения соединений X_A – X_D используются 2 основных вида сырья. Эти виды сырья могут быть описаны с помощью ассоциативных рядов 1 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 . Вместе с тем 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 отличия. 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. Вместе с тем 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 получения веществ X_A-X_D в задаче? Подтвердите 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, приведите 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 получается в результате распада N_C .

3. Приведите 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:



Сырьё 2:



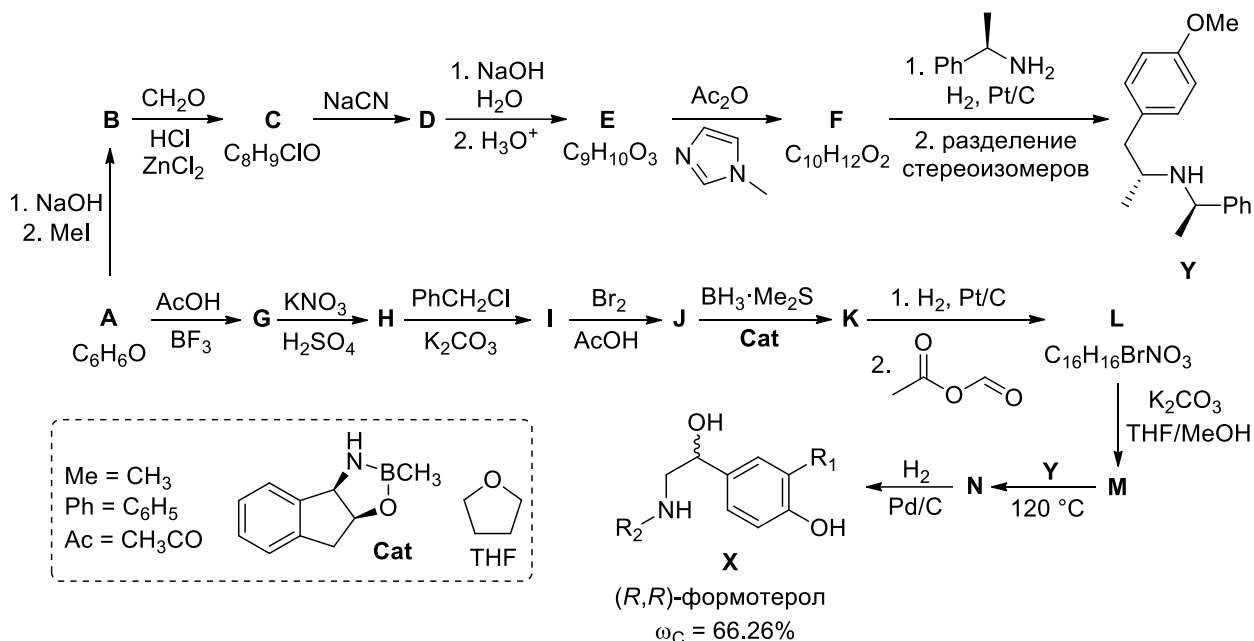
Задача 11-5

«Сделал дело – гуляй на балконе смело»

Народный фольклор

Согласно многочисленным исследованиям, пандемия COVID-19, возникшая в 2019 году, в значительной мере поспособствовала увеличению риска развития различных респираторных заболеваний. Так, у пациентов, страдающих от постковидных симптомов, таких как одышка и другие проблемы с дыханием, значительно повышен риск развития

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**).