

ТЕКСТЫ ОЛИМПИАДНЫХ ЗАДАНИЙ РЕГИОНАЛЬНОГО ЭТАПА
ВСЕРОССИЙСКОЙ ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ

(для участников)

1 тур

2024–2025

Теоретический тур

Десятый класс

Задача 10-1

Притягательный элемент

Металл **X** достаточно редкий, №28 по распространенности в земной коре (по Taylor). В соединениях для него характерна в основном одна степень окисления. Наиболее важным из его соединений является оксид (рис. 1): это диэлектрик с минимальным коэффициентом теплового расширения, материал для инфракрасных лазеров, а стеклам, содержащим этот оксид, свойствен «александритовый эффект». Названия лазера и стёкол происходят от названия элемента **X**.

Элемент **X** слабо радиоактивен за счет радионуклида *X (содержание в природной смеси из семи изотопов 23,80 ат. %) – самого легкого из известных α -излучателей, в котором числа нейтронов и протонов относятся как 7 : 5 ($T_{1/2} = 2,29 \cdot 10^{15}$ лет, энергия α -частиц $T_\alpha = 1,905$ МэВ). При α -распаде *X образуется стабильный изотоп элемента **Y**, для которого характерны степени окисления +3 и +4. В природе **X**, **Y** и их многочисленные «однорупники» встречаются вместе.

Мощные постоянные магниты состава $X_k Q_l Z$, получили свое название от элемента **X** (индексы *l* и *k* – натуральные числа) получают спеканием металла **X** с простыми веществами **Q** и **Z** в печи. В магните массовая доля **Z** составляет 1,000 %. При растворении магнита $X_k Q_l Z$ массой 1,0000 г в горячей концентрированной азотной кислоте (*p-ция 1*) получаются вещества **X1**, **Q1** и **Z1**. После упаривании азотнокислого раствора и аккуратного разложения твердого остатка, получается смесь твердых веществ **X2**, **Q2** и **Z2**, принадлежащих к одному классу неорганических соединений массой 1,3774 г (*p-ция 2-4*). Степени окисления элементов **X**, **Q** и **Z** одинаковы. Эта смесь частично растворяется в водной щелочи (*p-ция 5*), а масса нерастворившегося остатка составляет 1,3452 г. При спекании **Z2** может реагировать с **X2** и **Q2**.

Вопросы:

- 1) Определите соотношение элементов в оксиде элемента **X**.
- 2) Определите металл **X** и его радионуклид *X . Свой ответ обоснуйте.

Напишите уравнение радиоактивного распада *X .

- 3) Рассчитайте удельную активность (Бк/кг) **X** природного изотопного состава и начальную скорость α -частиц (км/с).

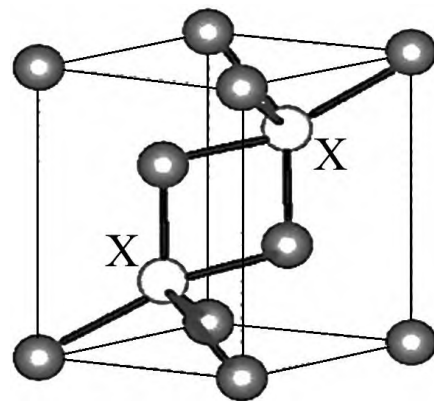


Рис. 1. Элементарная ячейка кристаллической решетки оксида металла **X**

- 4) Установите качественный и количественный состав магнита X_kQ_lZ . Ответ обоснуйте, приведите расчеты.
- 5) Напишите уравнения реакций 1 – 5.
- 6) Что такое «александритовый эффект»?

Справочная информация:

Период полураспада $T_{1/2}$ – время, за которое распадается половина ядер радионуклида.

α -частица – ядро гелия-4.

Активность A – количество распадов в секунду (единица измерения – беккерель,

$1 \text{ Бк} = 1 \text{ с}^{-1}$), $A = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \cdot N$, где N – количество радиоактивных атомов.

$1 \text{ эВ} \approx 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$.

Средняя продолжительность года – 365,2425 дней.

Число Авагадро $6,022 \cdot 10^{23}$.

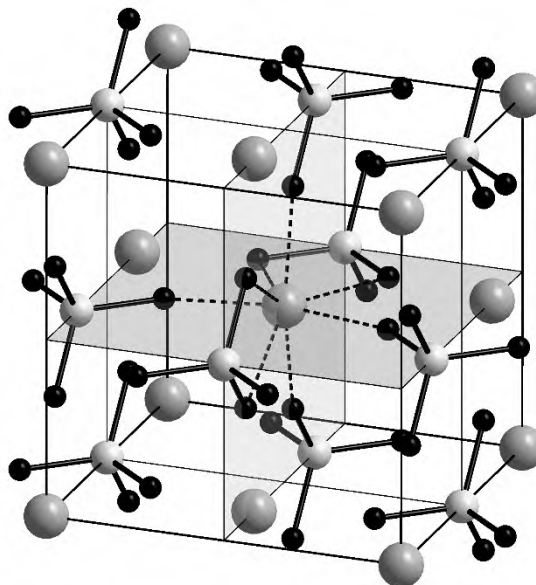
Задача 10-2

Похожие, но разные

Вещества **A** и **B** обладают схожими формулами и почти идентичными свойствами. Однако в одном из свойств они кардинально различаются, что и определяет область применения более лёгкого вещества **A**. Более того, при нагревании до 800°C оно реагирует с газообразным веществом **C**, вносящим основной вклад в парниковый эффект на Земле, с выделением лёгкого газа и образованием твёрдого вещества **D** (*р-ция 1*). Эта реакция приобрела широкую известность в медиа после события, произошедшего в марте 2011 года на острове Хонсю.

Для получения веществ **A** и **B** используется многостадийный процесс, основанный на переработке природного минерала **X**, использующегося в ювелирном деле. На первой стадии его подвергают щелочному вскрытию путём спекания с карбонатом натрия (*р-ция 2*) и последующей обработки разбавленным раствором азотной кислоты (*р-ции 3-4*). При этом из раствора выпадает белый аморфный осадок гидратированного оксида с кислотными свойствами, а фильтрат представляет собой бесцветный раствор, содержащий соль **E**. Далее в ходе сложной цепочки превращений вещество **E** очищают от примеси **F**, содержащей один из элементов, который также в небольшом количестве встречается в минерале **X**. При обработке соединения **E** с помощью плавиковой кислоты образуется осадок вещества **G** (*р-ция 5*), который прокаливают до 150°C , переводя в **H** (*р-ция 6*), а далее нагревают с металлическим кальцием (*р-ция 7*), переводя в **A**. Потеря массы в ходе реакции разложения вещества **G** до **H** составляет 9,73%.

На рисунке изображена тетрагональная элементарная ячейка ($a = b = 6,607 \text{ \AA}$, $c = 5,982 \text{ \AA}$) природного минерала **X** с плотностью 4660 кг/м^3 . Из всех атомов, изображенных на рисунке, лишь 9 находятся внутри ячейки, 8 лежат в вершинах, 16 атомов находятся вне ячейки, остальные лежат на гранях или ребрах ячейки. В состав минерала **X**, помимо элементов, содержащихся в **D**, входит также достаточно распространённый неметалл, образующий твёрдый оксид.



Вопросы и задания:

- 1) Определите формулу минерала **X**. Не забудьте подтвердить ваш ответ расчётом.
- 2) Определите состав соединений **A-H**. Не забудьте подтвердить ваш ответ расчётом или логическими рассуждениями. Запишите формулы установленных вами веществ в виде таблицы, аналогичной представленной ниже:

X	A	B	C	D	E	F	G	H

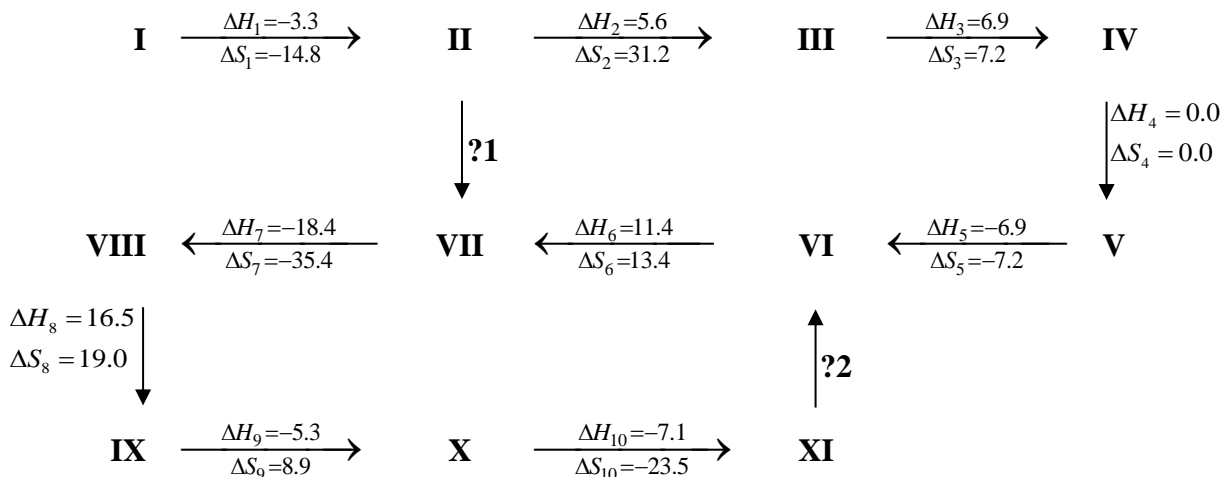
- 3) Напишите уравнения *реакций 1-7*.
- 4) Укажите название *реакции 1*, если известно, что в её состав входит единственное прилагательное, образованное от тривиальных названий веществ **C** и **A**.

Задача 10-3

Изомеризация алканов

В начале прошлого века в связи с развитием нефтехимии и органической химии исследователи активно определяли термодинамические характеристики простейших органических соединений, главным образом алканов. Немало внимания уделялось реакциям изомеризации, в которых неразветвлённые алканы превращались в разветвлённые изомеры с более высоким октановым числом. Исследования показали, что при низких температурах в смесях преобладают более разветвлённые изомеры.

На схеме представлены термодинамические характеристики взаимопревращений всех изомеров алкана **A** в газовой фазе при 298.15 K (ΔH – в кДж моль⁻¹, ΔS – в Дж моль⁻¹ K⁻¹).



Вопросы:

1. Определите молекулярную формулу алкана А. Ответ обоснуйте.
2. Вычислите изменение энтальпии и энтропии в переходах, обозначенных на схеме ?1 и ?2.
3. Изобразите качественный вид зависимости $\Delta_r G^\circ$ от температуры для превращений: а) VI \rightarrow VII, б) X \rightarrow XI.
4. Изобразите качественный вид зависимости константы равновесия от температуры (в удобных для Себя координатах) для превращений: а) VI \rightarrow VII, б) X \rightarrow XI.
5. Константа равновесия какого из превращений, представленных на схеме, не зависит от температуры? Почему? Чему она равна?
6. Приведите структурные формулы изомеров I–XI, если известно, что число типов атомов водорода в соединениях I, II и XI равно между собой, а число типов атомов углерода в соединениях I и II также одинаково.

Необходимые формулы:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

Задача 10-4

Минерал молибденит MoS_2 – это серый гидротермальный минерал, основная доля добычи которого приходится на рудные месторождения Чили, Перу, КНР и США. Он имеет слоистую структуру. Силы, действующие между слоями, довольно слабы, поэтому MoS_2 может использоваться в качестве смазочного материала.

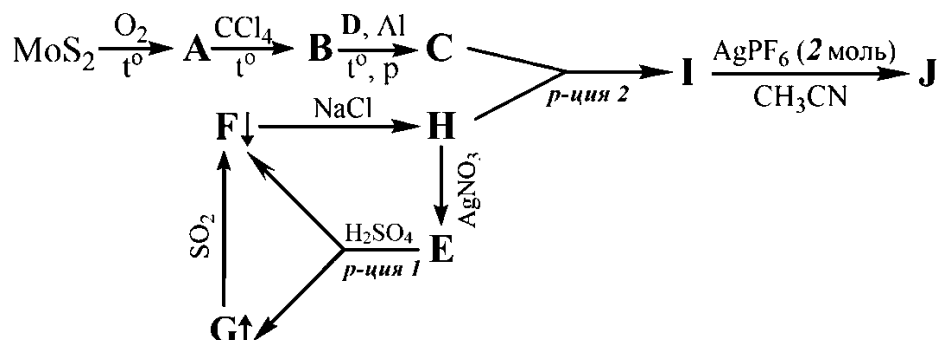
Дисульфид молибдена массой 10.00 г окислили на воздухе при нагревании и получили А со слоистой структурой из искажённых октаэдров. Выход составил 85%. Затем кристаллы А поместили в ампулу с раствором хлора в тетрахлорметане и нагрели до 240°C . В результате образовались чёрные парамагнитные кристаллы В с выходом в 60% и массой 8.718 г. Кристаллы В легко гидролизуются водой. Их нагрели в бензоле в присутствии алюминия и газа D под давлением до образования белого твердого вещества С (*p*-ция 1),

имеющего молекулярное строение, его состав подчиняется правилу 18 электронов. Плотность газа **D** при 200°C и давлении 28МПа составляет 199.4 г/л.

При нагревании диамагнитной практически бесцветной при 0 °С жидкости **E** образуется смесь двух газообразных веществ. При нагревании цвет этой смеси меняется от светло-коричневого до красно-бурого. **E** – бинарное соединение, в состав которого входят наиболее распространенные в воздухе элементы. При взаимодействии твёрдого **E** с безводной серной кислотой образуется ионное соединение **F** и дымящая жидкость **G**. **F** можно получить также при пропускании сернистого ангидрида через жидкость **G**. При небольшом нагревании **F** реагирует с избытком хлорида натрия с образованием желтого газа **H**. При взаимодействии ляписа с этим газом и конденсацией газообразных продуктов реакции образуется **E**.

Полимерный комплекс **I** может быть получен взаимодействием стехиометрических количеств веществ **C** и **H** (*р-ция 2*). В ходе этой реакции образуется два продукта, а давление в системе возрастает в 3 раза (при постоянных объёме и температуре). Один из лигандов в составе **I** изоэлектронен газу **D**. При добавлении к **I** в ацетонитриле AgPF₆ (в количестве 2 моль на 1 моль Мо) образовались зелёные кристаллы **J**, растворимые в растворителях с диэлектрической проницаемостью от умеренной до высокой. КЧ атома молибдена в **J** равно шести.

Схема описанных превращений:



Вопросы:

1. Вычислите молярную массу **D**.
2. Определите вещества **A - J**. Состав **B** подтвердите расчётом.
3. Запишите уравнения реакций **1** и **2**.
4. Для катиона вещества **J** изобразите все возможные изомеры
5. Запишите реакции частичного и полного гидролиза вещества **B**.
6. Вещество **I** нерастворимо в тетрахлориде углерода, хлороформе и предельных углеводородах, но хорошо растворимо в безводном ацетонитриле, запишите реакцию и объясните причину её протекания.

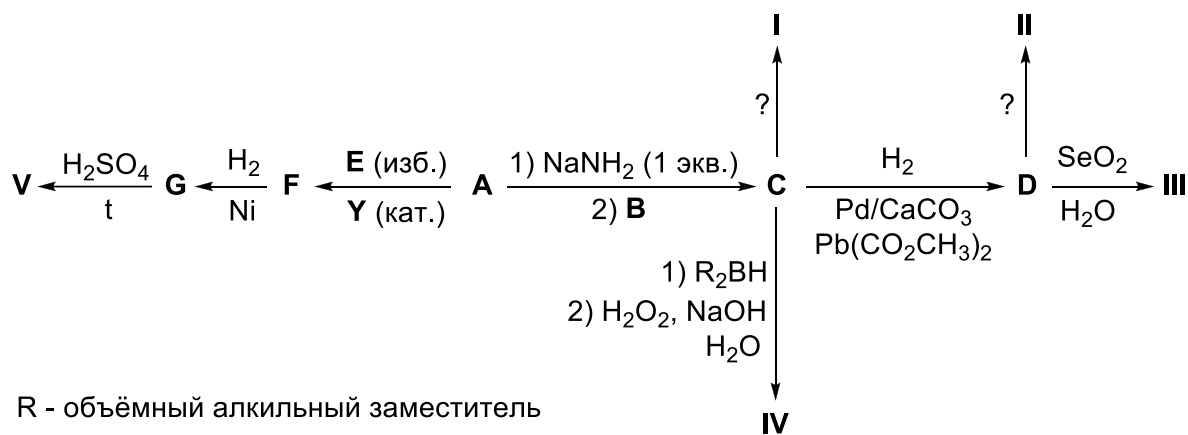
Задача 10-5

Изомерные органические соединения I–V представляют собой бесцветные жидкости с различными температурами кипения (см. таблицу ниже) и плотностью паров ниже плотности криптона. Масса воды, образующейся при сжигании любого из этих веществ в кислороде, с высокой точностью равняется массе исходной навески, а единственный газообразный (при атмосферном давлении и комнатной температуре) продукт сжигания полностью поглощается известковой водой.

Вещество	I	II	III	IV	V
Температура кипения, °C	80	97	65	75	66

При действии некоторого реагента X (широко распространённого в органическом синтезе восстановителя) соединения I и II дают один и тот же продукт P. Соединение III не восстанавливается при действии X, однако его можно превратить в P гидрированием на металлической платине. Вместе с тем вещество IV при действии X даёт продукт Q (изомерный P), а вещество V не реагирует ни с X, ни с водородом в присутствии платины.

Каждое из веществ I–V можно получить в две или три стадии из газа A, используя в качестве дополнительных источников углерода алкилбромид B или кислородсодержащее вещество E. Приведённая ниже схема иллюстрирует эти превращения. Катализатор Y представляет собой бинарное вещество, содержащее 15.9 масс. % углерода, которое можно получить из газа A в одну стадию.



1. Определите брутто-формулу веществ I–V, обосновав своё ответ расчётами.
2. Приведите структурные формулы соединений A–G, P, Q, I–V, а также молекулярные формулы реагента X и катализатора Y.
3. Предложите по одному варианту реагентов, позволяющих провести одностадийные превращения C → I и D → II. Также предложите реагент для получения катализатора Y из газа A.