

ТЕКСТЫ ОЛИМПИАДНЫХ ЗАДАНИЙ РЕГИОНАЛЬНОГО ЭТАПА
ВСЕРОССИЙСКОЙ ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ

(для участников)

1 тур

2024–2025

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. Самым 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**.

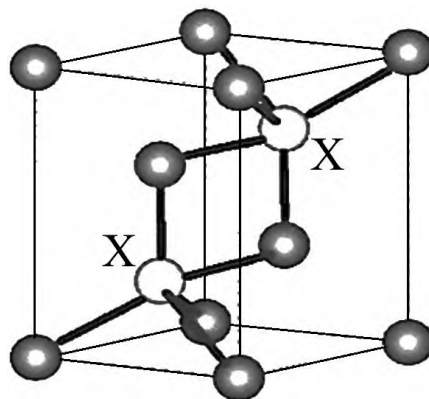


Рис. 1. Элементарная ячейка кристаллической решетки оксида металла **X**

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 типичны степени окисления +3 и +4. В природе **X**, **Y** и их многочисленные «однорупники» встречаются вместе.

Мощные постоянные магниты состава X_kQ_lZ , получили свое название от элемента **X** (индексы ***l*** и ***k*** – натуральные числа) получают спеканием металла **X** с простыми веществами **Z** и **Q** в печи. В магните массовая доля **Z** составляет 1,000 %. При растворении магнита X_kQ_lZ 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-ции 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).

- 4) Определите качественный и количественный состав магнита $X_k Q_l Z$. Ответ обоснуйте, приведите расчеты.
- 5) Запишите 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 $6,022 \cdot 10^{23}$.

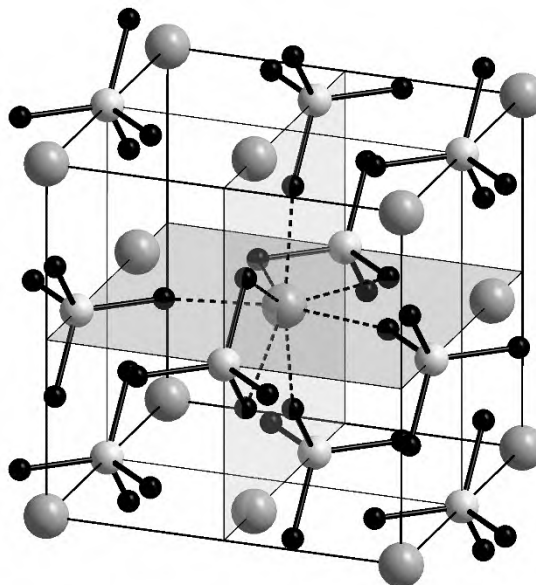
Задача 10-2

Похожие, но разные

Вещества **A** и **B** обладают схожими формулами и почти идентичными свойствами. Однако в одном из свойств они кардинально различаются, это 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 представлена 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 забывайте подтвердить ваш ответ расчётом.
- 2) Определите состав соединений **A–H**. Не забудьте подтвердить ваш ответ расчётом или логическими рассуждениями. Напишите формулы установленных вами веществ в виде таблицы, аналогичной представленной ниже:

X	A	B	C	D	E	F	G	H

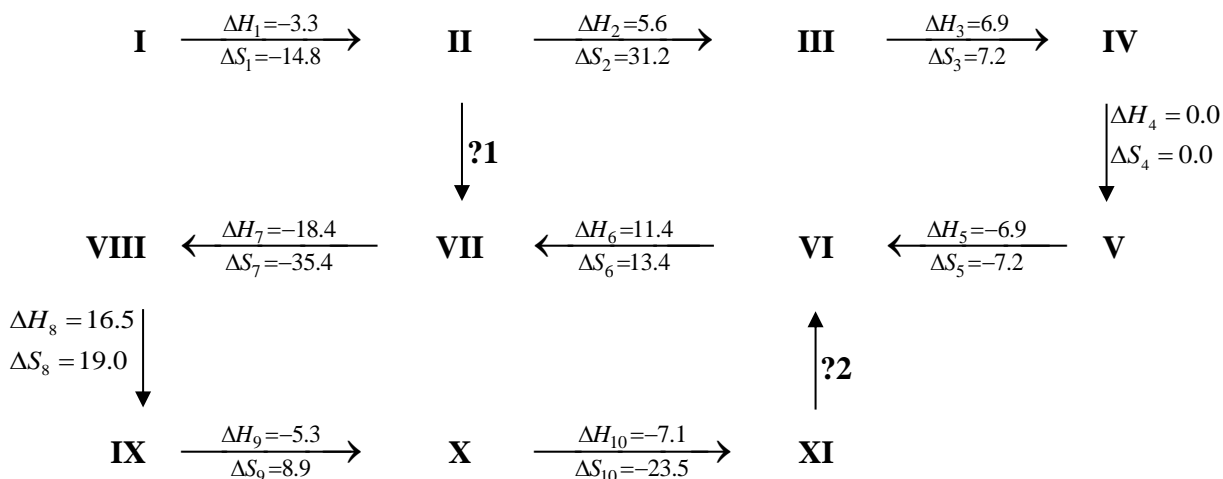
- 3) Напишите уравнения *реакций 1–7*.
- 4) Укажите название *реакции 1*, если известно, что в её состав входит единственное прилагательное, образованное от тривиальных названий веществ **C** и **A**.

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 $\text{Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$).



Вопросы:

1. Установите молекулярную формулу алкана **A**. Ответ обоснуйте.
2. Рассчитайте 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, указанных 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.

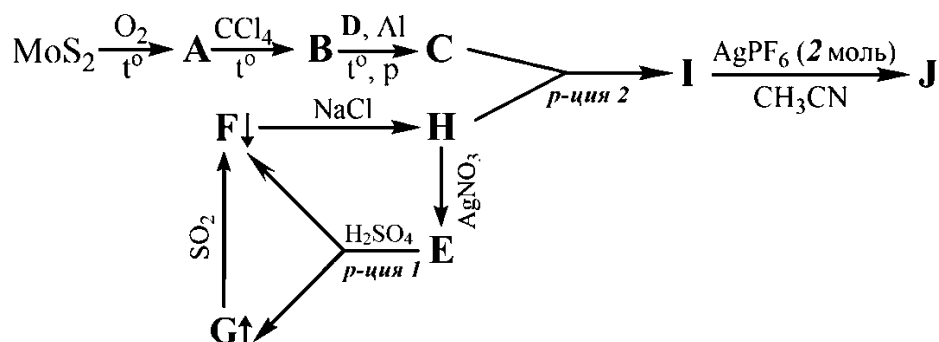
Дисульфид молибдена массой 10.00 г окислили на воздухе при нагревании и получили **A** со слоистой структурой из искажённых октаэдров. Выход составил 85%. Затем кристаллы **A** поместили в ампулу с раствором хлора в тетрахлорметане и нагрели до 240°C . В результате образовались чёрные парамагнитные кристаллы **B** с выходом в 60% и массой

8.718 г. Кристаллы **В** легко гидролизуются водой. Их нагрели в бензоле в присутствии алюминия и газа **Д** под давлением до образования белого твердого вещества **С** (*р-ция 1*), имеющего молекулярное строение, его состав подчиняется правилу 18 электронов. Плотность газа **Д** при 200°C и давлении 28МПа составляет 199.4 г/л.

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

Полимерный комплекс **К** может быть получен взаимодействием стехиометрических количеств веществ **С** и **И** (*р-ция 2*). В ходе указанной реакции образуется два продукта, а давление в системе возрастает в 3 раза (при постоянных объёме и температуре). Один из лигандов в составе **К** изoeлектронен газу **Д**. При добавлении к **К** в ацетонитриле AgPF_6 (в количестве 2 моль на 1 моль **Мо**) образовались зелёные кристаллы **Л**, растворимые в растворителях с диэлектрической проницаемостью от умеренной до высокой. КЧ атома молибдена в **Л** равняется шести.

Схема описанных превращений:



Вопросы:

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

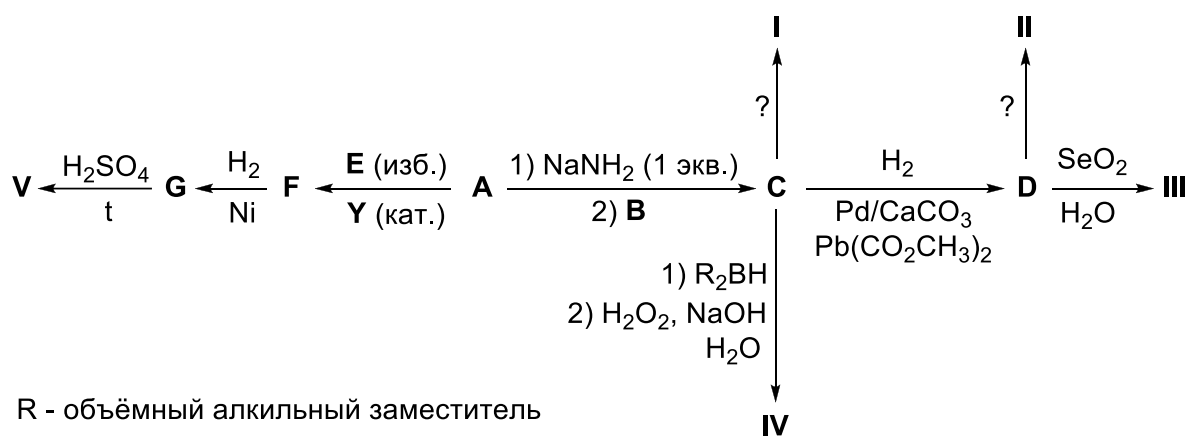
Задача 10-5

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 равна 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**, но 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 далее 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** \rightarrow **I** и **D** \rightarrow **II**. Также предложите реагент для получения катализатора **Y** из газа **A**.