

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 от времени. Помогите Колбочкину заполнить пропуски в записях и ответьте на поставленные вопросы.

-----Начало записей-----

<Равновесие 1>

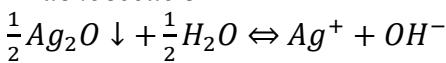
$$\beta_1 = 2 \cdot 10^2$$

<Равновесие 2>

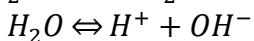
$$\beta_2 = 1 \cdot 10^4$$

<Равновесие 3>

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



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



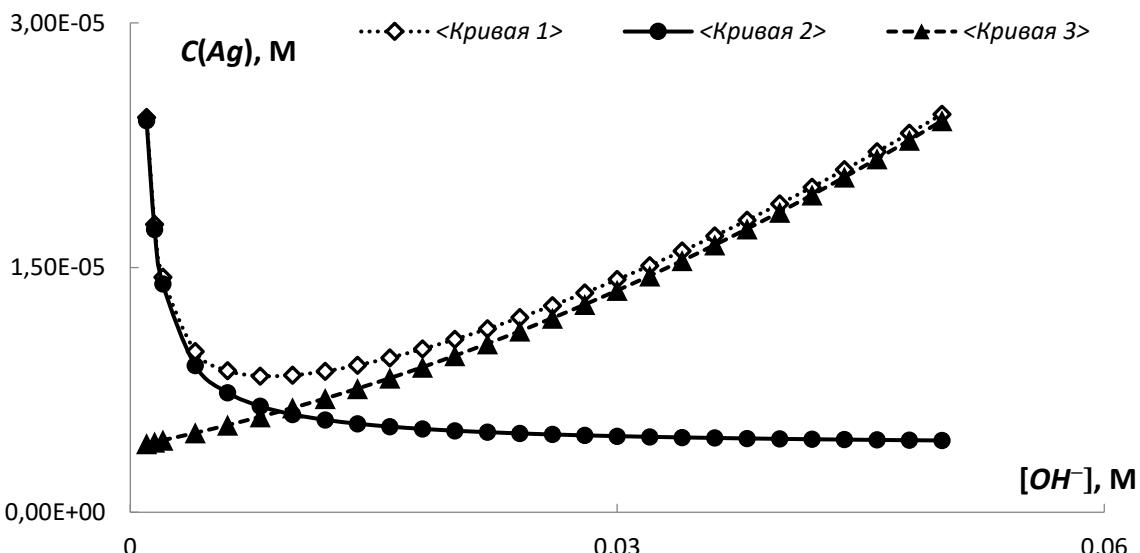
$$K_w = 1 \cdot 10^{-14}$$

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

-----Конец записей-----

Вопросы:

1. Что должно быть вместо Пропусков I–10 в записях ученого? Запишите ответы.
2. Какими химическими уравнениями описываются Равновесия I–3? Запишите их.
3. Какая из Кривых I–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 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 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 соседними 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-ции 1, 2), которое концентрируется в продуктах пылеуловительных систем в виде светло-желтого кристаллического вещества, взаимодействующего 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** ($m = 1.100\text{ г}$) со смесью концентрированных бромоводородной и фосфорноватистой кислот с последующим добавлением бромида цезия выпадают черные пластиинчатые кристаллы ($m = 2.210\text{ г}$, выход 91%) комплексной соли **X4** (*p-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. Рассчитайте 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 **I – 5**. Запишите упомянутое в задаче уравнение радиоактивного распада $^{A+2}_Z\text{X}$ с образованием **Q**.
4. Рассчитайте 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 распадается 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, $s \cdot 10^5$, 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 CO₂ : 1 объём воды? Ответ подтвердите расчётом.
- 3.** Запишите выражение для константы равновесия CO₂(г) ⇌ CO₂(р-р) и вычислите её значение при 25 °C. В качестве стандартных примите давление 1 атм и концентрацию 1 моль/л.
- 4.** Используя данные таблицы 1, рассчитайте энталпию растворения CO₂ в воде. Примите, что она не зависит от температуры. Для расчёта можно выбрать любые две температуры.
- 5.** Определите pH насыщенного раствора CO₂ в воде при 25 °C. Константы диссоциации H₂CO₃: K₁ = 4.5·10⁻⁷, K₂ = 4.70·10⁻¹¹.
- 6.** Для изучения кинетики растворения CO₂ 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 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 CO₂ в солевых растворах от концентрации соли. Даны три водоёма: озеро Байкал, Чёрное море и Красное море. Расположите эти водоёмы в ряд по увеличению концентрации CO₂ в них в июле месяце. Объясните.

Таблица 2. Растворимость CO₂ 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 , $s \cdot 10^5$, 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 иmonoоксида углерода. Вещество X_B получают обработкой X_A неприятно пахнущим газом F при 400 °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 °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 тионилом в хлористом метилене при –30 °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 °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. 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 лишь в жёстких условиях (100 °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, можно привести структуры соединений E_A , L_A и N_A).

Дополнительная информация:

a) 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. Укажите тривиальные названия веществ X_A – X_D .

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

Приложение к задаче

Сырьё 1:



Сырьё 2:



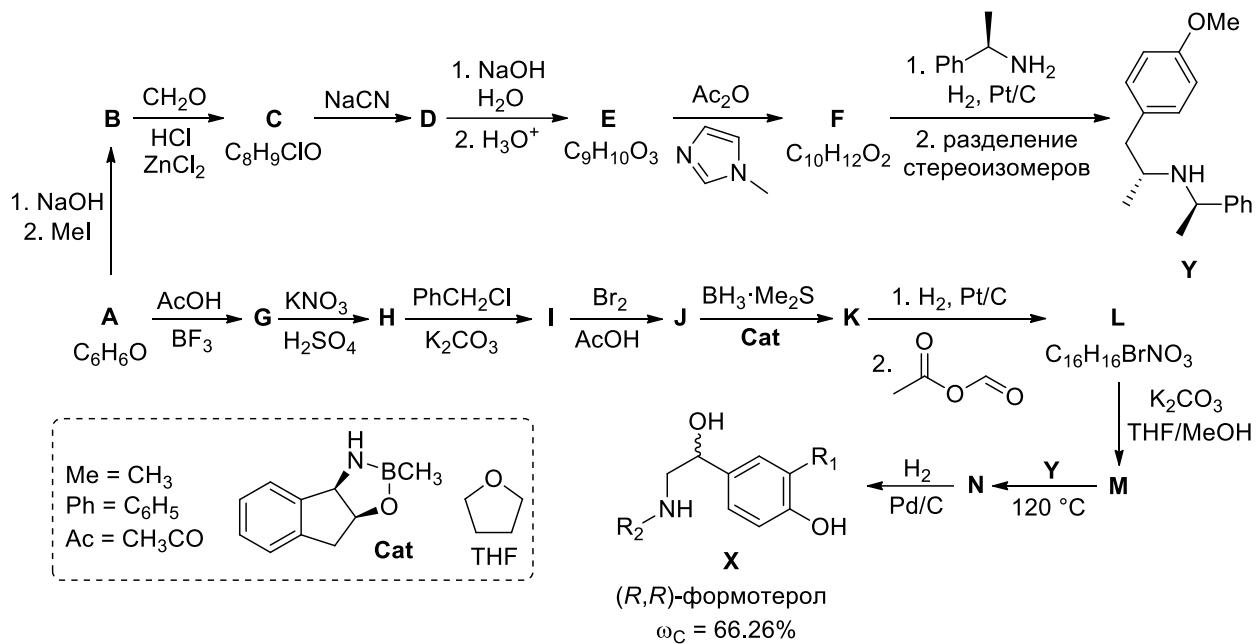
Задача 11-5

«Сделал дело – гуляй на балконе смело»

Народный фольклор

Согласно многочисленным исследованиям, пандемия COVID-19, возникшая в 2019 году, в значительной мере способствовала 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**).