

Материалы заданий олимпиады 2024–2025 учебного года

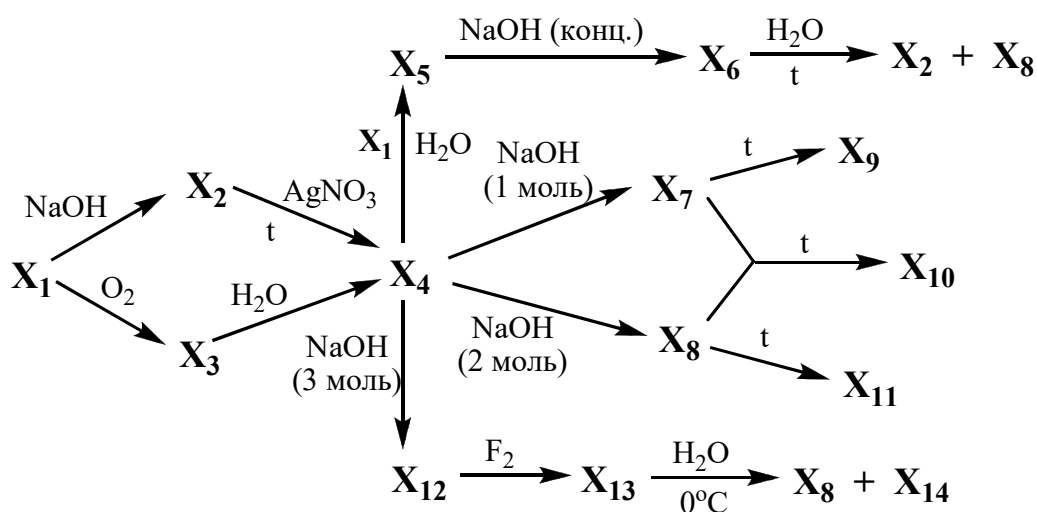
1. ЗАДАНИЯ ВТОРОГО (ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОГО) ЭТАПА

1.2 Задания Теоретического тура

1.2.4.Задания 11 класса

Задача №11-1

На схеме зашифрованы превращения соединений, содержащих элемент X:



Дополнительно известно:

–X₁– бинарное соединение, имеющее геометрию тригональной пирамиды, в котором $\square(X) = 22,55\%$;

–X₄– трехосновная кислота (константы диссоциации: $K_{a1} = 7,1 \cdot 10^{-3}$, $K_{a2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$, $K_{a3} = 5 \cdot 10^{-13}$);

– вещества X₆, X₁₀, X₁₂ и X₁₃ имеют одинаковый качественный состав.

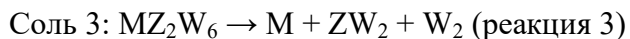
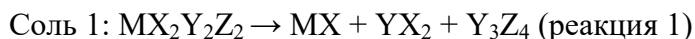
1. Расшифруйте представленную схему превращений, запишите уравнения всех реакций, представленных на схеме (всего 15 уравнений).

В мерную колбу на 200 мл поместили аликвоту 85% раствора кислоты X₄ объемом 2,73 мл ($\rho = 1,689$ г/мл), довели до метки дистиллированной водой и тщательно перемешали. Полученный раствор (раствор А) разделили на две равные части. К первой части добавили 200 мл 0,1 моль/л раствора NaOH, при этом был получен раствор В. Ко второй части добавили 60 мл 1 моль/л раствора NaOH, при этом был получен раствор С.

2. Рассчитайте молярные концентрации веществ в растворах А и В и pH растворов А–С.

Задача №11-2

На представленных схемах зашифрованы реакции термического разложения трех солей металла **М**:



Дополнительно известно, что:

- массовая доля **М** в соли **1** равна 63,41%.
- при разложении соли **2** образуется газовая смесь (125°C) с плотностью по **W**₂ равной 0,875.
- при разложении соли **3** образуется газовая смесь (425°C) с плотностью по **W**₂ равной 2,539.

При действии соляной кислоты на соль **3** образуется осадок вещества **А** (реакция 4), а при добавлении к раствору соли **3** гидроксида калия выпадет осадок вещества **Б** (реакция 5). Реакция твердого **А** с газообразным аммиаком (реакция 6) приводит к веществу **В**, если же реакцию проводить с водным раствором аммиака (реакция 7), то образуется вещество **Г**. Вещество **Б** растворяется в избытке водного раствора иодида калия с образованием соединения **Д** (реакция 8). Добавление к **Д** водного раствора аммиака в присутствии КОН приводит к выпадению бурого осадка **Е** (реакция 9). Соединения **А–Е** содержат в своем составе металл **М**, причем массовые доли **М** в веществах **В**, **Г** и **Е** равны соответственно 65.69%, 79.60% и 71.66%.

1. Установите символы всех зашифрованных элементов (*M, X, Y, Z, W*) и формулы солей **1–3**, ответ подтвердите расчетом. Приведите названия солей **1** и **2**.
2. Напишите уравнения реакций разложения солей **1–3** (реакции **1–3**).
3. Установите формулы веществ **А–Е**, в формулах **В**, **Г**, **Д**, **Е** комплексные ионы выделяйте квадратными скобками.
4. Напишите уравнения реакций **4–9**.

Задача № 11-3

Металл **Х** и его соединения используются в промышленности, химии, медицине, а сам **Х** является микроэлементом. Некоторые изотопы **Х** претерпевают β⁻-распад, образуя изотопы галлия. **Х** реагирует при нагревании с халькогенами, активно реагирует с кислотами и щелочами.

Для некоторых превращений соединений **Х** измерены тепловые эффекты:

1. $\text{X}_n\text{S}_m \rightarrow n\text{X} + m\text{S} ; \Delta H^\circ = 200.5 \text{ кДж/моль}$
2. $2\text{X}_n\text{S}_m + k\text{O}_2 \rightarrow 2\text{X}_n\text{O}_p + q\text{SO}_2 ; \Delta H^\circ = -893.5 \text{ кДж/моль}$
3. $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3 ; \Delta H^\circ = -198.2 \text{ кДж/моль}$
4. $\text{X}_n(\text{SO}_4)_y \rightarrow \text{X}_n\text{O}_p + y\text{SO}_3 ; \Delta H^\circ = 235 \text{ кДж/моль}$

Ион **Х** образует комплексное соединение с пиридином. Логарифмы общих констант устойчивости (образования):

$$\lg \beta_1 = 1.41; \lg \beta_2 = -0.3; \lg \beta_3 = 1.61; \lg \beta_4 = 1.93.$$

1. Определите элемент **Х**.
2. Расставьте коэффициенты в реакциях **1–4** и вычислите энтальпию образования

сульфата X .

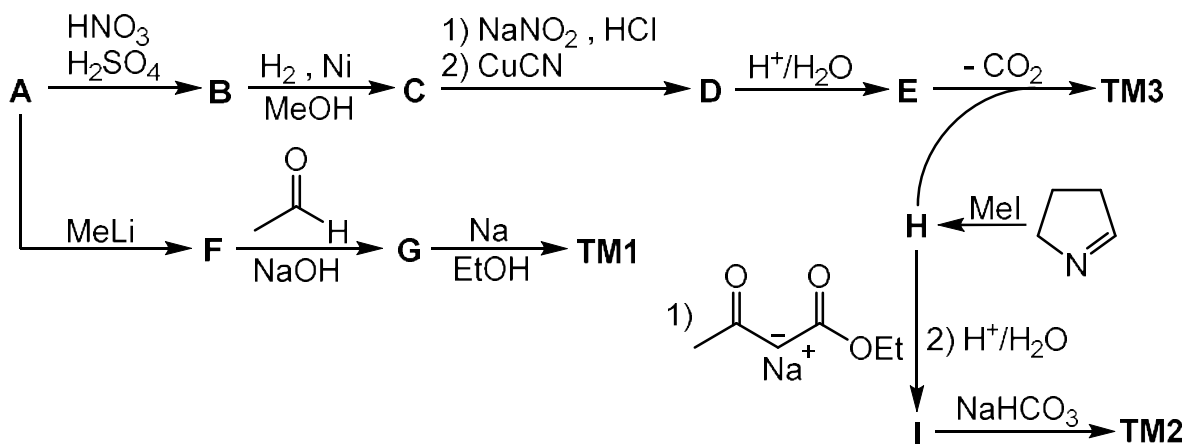
3. Напишите в ионном виде реакцию образования комплекса X с пиридином (пиридин обозначайте как Py). Вычислите молярные доли свободного иона X и комплексной частицы XPy_4^{m+} , если $[X] = 0,05$ моль/л и $[Py] = 0,6$ моль/л.

4. Оцените по методу эффективного атомного номера термодинамическую устойчивость комплекса X с тремя и четырьмя бромид-ионами;

5. В каком соотношении Трилон Б образует комплекс с ионами X ? Вычислите молярную концентрацию X^{m+} в растворе, на титрование 10 мл которого затрачено 7,8 мл 0,1 моль/л раствора Трилона Б. Ответ укажите с точностью 3 знака после запятой.

Задача №11-4

Рассмотрим синтезы некоторых алкалоидов – кониина (TM1), гигрина (TM2) и никотина (TM3):



Ароматический основной гетероцикл **A** получается при каталитической реакции ацетилена с циановодородом. β -положения в веществе **F** не замещены.

По данным элементного анализа:

TM1: C – 75,52%; H – 13,47%; N – 11,01%

TM2: C – 68,04%; H – 10,71%; N – 9,92%; O – 11,33%

TM3: C – 74,03%; H – 8,70%; N – 17,27%

Превращение **F**– **G** представляет собой конденсацию, а реакция **E** с **H** протекает с декарбоксилированием промежуточного продукта. Все целевые соединения выделяются в виде оснований.

1. Изобразите структурные формулы веществ **A–I** и **TM1–TM3**;

2. Можно ли из **TM3** получить **E** в одну стадию? Если да, каким образом?

3. Изобразите структуры оптических изомеров гигрина, определите (*R*) и (*S*) изомеры;

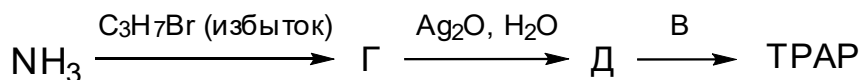
4. Какое вещество получится, если на стадии **H** – **I** заменить H^+/H_2O на $NaOH/H_2O$?

Напишите структуру нового продукта.

Задача №11-5

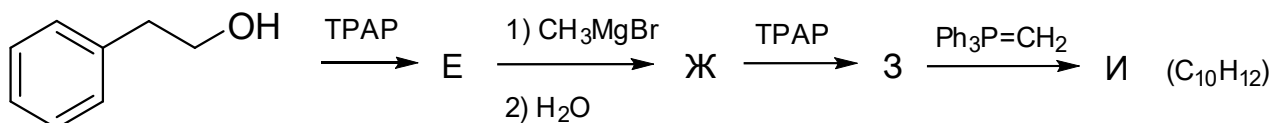
Металл **М** входит в состав многих специфических реагентов, применяемых в химии. **М** имеет плотность $12,41 \text{ г/см}^3$ и гексагональную кристаллическую решетку с параметрами элементарной ячейки $a = 2,706 \text{ Å}$, $c = 4,268 \text{ Å}$ (см. рисунок справа). Одним из важнейших стартовых соединений **М** является хлорид **А**, который содержит 51,34% хлора по массе и образуется при прямом хлорировании **М** (реакция 1). Если вещество **А** растворить в избытке соляной кислоты и пропустить через раствор аммиак, выпадает пурпурно-красный осадок вещества **Б**, использующегося как индикатор при окислительно-восстановительном титровании. Вещество **Б** содержит по массе 35,31% **М**, 22,84% азота, 24,83% хлора и 11,18% кислорода и имеет в масс-спектре пик $m/z = 858$. При осторожном нагревании до 150°C **Б** теряет 8,39% массы. Раствор, содержащий 8,58 мг **Б** в 100 мл растворителя, имеет осмотическое давление 1,734 кПа при стандартных условиях.

Другое интересное **М**-содержащее вещество имеет латинскую аббревиатуру ТРАР и применяется в органическом синтезе в качестве мягкого и селективного окислителя. Оно представляет собой соль, состоящую из однозарядных органического катиона и неорганического аниона. Для синтеза ТРАР соль **А** сначала обрабатывают избытком бромата и карбоната натрия (реакция 2), при этом образуется зеленый раствор соли **В**. Дальнейший синтез ТРАР отражен на схеме:



В качестве примера использования ТРАР можно привести следующую схему синтеза

соединения **И**:



1. Определите при помощи расчетов металл **М**, а также брутто-формулы солей **А**, **Б** и **В**, напишите уравнения реакций 1 и 2.

2. Определите изотонический коэффициент в растворе вещества **Б**, приведите формулу **Б**, выделяя внутреннюю сферу комплексного иона в квадратные скобки. Напишите уравнение диссоциации **Б** в растворе.

3. Определите структурные формулы веществ **Г–И** и ТРАР. Назовите ТРАР (расшифруйте эту аббревиатуру).