**Задание 1. «Химики меча и магии».**

В 2024 году исполняется 25 лет одной из самых популярных компьютерных стратегий в мире – «Герои меча и магии III». Сегодня, дорогой участник Всесибирской олимпиады, Вы посетите нагорья Бракады, удивительные земли, которые населяют маги и джинны. Бракада всегда славилась своими богатейшими россыпями самоцветов, пещерами кристаллов, шахтами, рудниками и прочими источниками ресурсов. К несчастью, эти месторождения постоянно прельщают ужасных алчных ржавых драконов, разоряющих всё на своём пути. Для защиты от них волшебники создают гарнизоны из стальных големов, но кислотное дыхание, изрыгаемое драконами, разъедает компоненты их доспехов и механизмов. Жозефине (герою-алхимику, специализирующемуся на големах) было поручено решить эту проблему, разработав драконостойких големов.

Первым делом Жозефина исследовала кислоту **A**, выплёвываемую драконом. При стоянии на свету колбы с образцом кислоты **A** раствор желтел вследствие появления в нем бурого газа **B** [реакция 1]. Исследуемая кислота была подвергнута нейтрализации раствором натриевой щелочи с образованием соли **B** [2]. После этого раствор она упарила, а полученную соль **B** разложила нагреванием. В ходе разложения образовалась соль **Г**, **анион** которой содержит 69,55% кислорода по массе, а также выделился газ **Д**, поддерживающий горение [3]. Соль **Г** при дальнейшем нагревании тоже разлагается [4], образуя твёрдый оксид **Е**, а также бесцветные газы **Ж** и **Д**.

При добавлении к соли **Г** водного раствора иодоводорода образуются газ **Ж** и осадок вещества **З**, пары которого окрашены в фиолетовый цвет [5].

При растворении **Е** в воде протекает реакция [6], а получаемый при этом раствор вещества **И** окрашивается при добавлении фенолфталеина.

Известно, что газ **Д** также может быть получен при нагревании перманганата калия [7].

1. Установите формулы веществ **A-I**. Напишите уравнения реакций [1-7]. Какую окраску будет давать раствор **И** в воде со следующими индикаторами: а) фенолфталеином; б) лакмусом; в) метилоранжем?

2. Рассчитайте массовую долю **A** в образце, полученном из дракона, если для полной нейтрализации 100 г этого раствора потребовалось 810 мл 0,8 моль/л раствора натриевой щелочи.

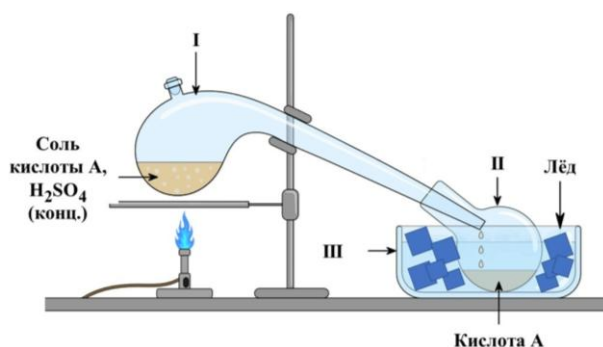
Для дальнейших экспериментов наша героиня решила сама приготовить кислоту **A**, для чего она собрала установку, изображённую на рисунке. В сосуд **I** она помещала смесь концентрированной серной кислоты и натриевую соль **A**. При нагревании смеси образовывались пары кислоты **A** [8], конденсат которых собирался в сосуде **II**.

3. Напишите уравнение реакции [8]. Приведите названия частей **I-III** изображённой установки.

Жозефина уже имела богатый опыт работы с кислотой **A**. В частности, она изучала её взаимодействие с основными ресурсами, представленными в игровой вселенной. Вам предоставлены фрагменты её лабораторного журнала, где описаны эксперименты с использованием **концентрированной A**. «Золото растворяла в царской водке [9]. Начала опыты с самоцветами, изумруд ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) оказался устойчив к действию кислоты **A**, но растворился в плавиковой кислоте [10]. Раствор, полученный при взаимодействии кристаллов минерала родохрозита (MnCO_3) и **A** [11], окисляла хлором в растворе гидроксида калия [12]. Серу кипятила в растворе сульфита натрия [13], полученную соль окисляла кислотой **A** [14]. Руда, состоящая в основном из магнетита (Fe_3O_4), растворяется в кислоте **A** [15], продукт реакции реагирует с раствором иодида калия [16]. Взаимодействие ртути с кислотой **A** [17] дало соль, водный раствор которой реагирует с железными опилками [18]».

4. Напишите уравнения реакций [9-18].

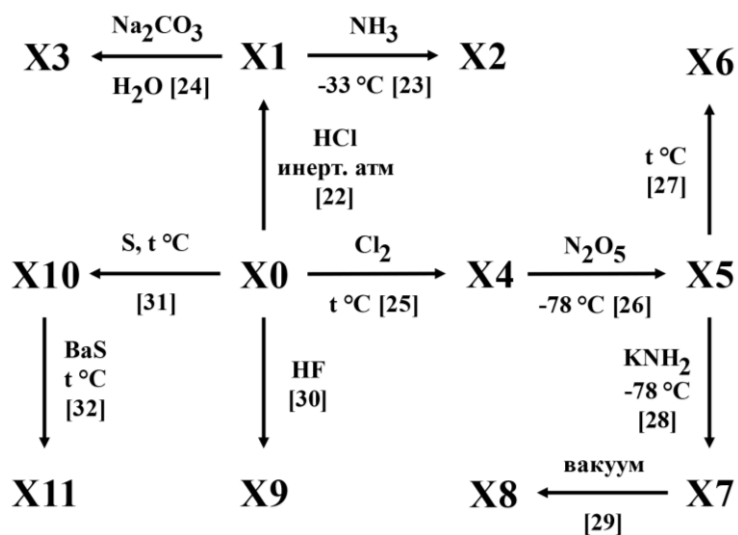
Долго размышляла над решением проблемы с големами героиня. И вот, наконец, во время одной из прогулок по городу, взглядевшись в *заоблачный храм*, она воскликнула: «Конечно же, металл **X0**! Он превосходно пассивируется (становится не активным) под действием кислоты **A**!». Для металла **X0** характерно



сочетание сравнительно малой плотности, высокой механической прочности и коррозионной стойкости, что делает его ценным конструкционным материалом. Основным источником элемента X на Земле служит минерал рутил ($\omega(\text{O}) = 40,06\%$). Однако металлургические фабрики Бракады извлекают металл X0 из минерала ильменита, искусственный аналог которого можно получить, спекая рутил и FeO в равном молярном соотношении [19]. На первой стадии переработки ильменита его спекают с углём в присутствии хлора [20], образуя хлориды, разделяют перегонкой. Далее полученный хлорид элемента X нагревают с металлическим магнием, который восстанавливает его до металла X0 [21].

5. Установите формулу рутила и напишите название элемента X, которому соответствует простое вещество X0. Напишите уравнения реакций [19-21].

Вспомнив, насколько удивительна и разнообразна химия элемента X, Жозефина тут же составила схему превращений. На схеме представлено множество соединений X, часть из которых является ценными материалами или лабораторными реактивами. Известно, что вещества X1, X6 и X10 бинарные (двухэлементные), а X7 и X8 – трёхэлементные. Элемент X находится в одинаковых степенях окисления в соединениях X4 – X11. Соединение X4 – бесцветная жидкость, сильно дымящая на воздухе ($\omega(\text{X}) = 25,24\%$). В реакции [26] образуется галогенангидрид, а реакция [28] – обменная реакция. В реакции [29] выделяется аммиак и получается соль с двухзарядным анионом (X8). X9 – сильная кислота. В реакции [32] вещества реагируют в соотношении 1:1.



6. Установите формулы веществ X1-X11 и напишите уравнения реакций [22-32].

Литьё големов целиком из металла X0 экономически нецелесообразно, поэтому Жозефина решила использовать нанесение этого металла на поверхность стали при помощи электролиза. Измерения показали, что площадь доспехов голема, на которые наносился X0, составляет $3,0 \text{ м}^2$. Жозефина проводила процесс в атмосфере аргона, разделив катодное и анодное пространства. В качестве электролита она использовала расплав одного из хлоридов X (X12, $\omega(\text{Cl}) = 59,69\%$), получаемого взаимодействием X0 и высшего хлорида X. В ходе реакции электролиза [33] на катоде, которым служили доспехи голема, выделилось $32,00 \text{ г X0}$.

7. Установите формулу вещества X12 и напишите уравнение реакции [33]. Оцените толщину полученной плёнки X0. Вычислите пропущенный через систему заряд. Катодный и анодный выходы примите равными 100%. Необходимые данные: $\rho(\text{X0}) = 4,51 \text{ г/см}^3$, закон Фарадея $m = \frac{Q \cdot M}{z \cdot F}$, m – масса выделившегося на электроде вещества, Q – прошедший заряд, M – молярная масса иона, z – заряд иона, $F = 96485 \text{ Кл/моль}$ – постоянная Фарадея, универсальная газовая постоянная $R = 8,314 \text{ Дж/(Моль} \cdot \text{K)}$.

За успешное выполнение задания король Гевин Магнус пожаловал Жозефине титул Герцогини Бракады, она снискала славу одного из величайших алхимиков своего времени, а её трактаты долгое время считались классическими трудами в алхимии.

Задание 2. «Недоверчивые авторы».

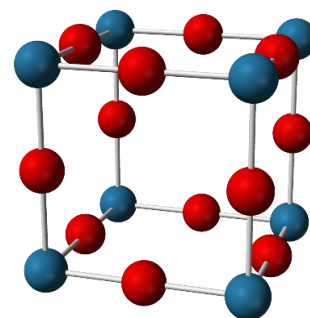
«Пятнадцатилетию задачи номер 5 посвящается»

«Один опыт я ставлю выше, чем тысячу мнений, рожденных только воображением»

М.В. Ломоносов

Около 15 лет назад один из студентов НГУ усомнился в достоверности информации о том, что металл A не реагирует с неким неметаллом в расплавленном состоянии. Прочитал он об этом в монографии М. Ситтига «A, его производство, свойства и применение» (Госатомиздат, Москва, 1961 г.). Стоит отметить, что сотрудники Института неорганической химии СО РАН, к которым студент обратился с этим вопросом, также поддержали его сомнения. Тем не менее, опыты, проведенные автором той самой «задачи № 5», подтвердили информацию из монографии, а результаты тех опытов составили основу задачи для заключительного этапа Всероссийской олимпиады школьников.

В той же монографии написано: «при обычных условиях A не реагирует с B. При повышенных же температурах A способен реагировать с B, давая два продукта реакции: C и D». Как и 15 лет назад, но теперь автор уже этой задачи усомнился в справедливости написанного и отправился искать более современную и достоверную информацию. Поразительно! Но A



Элементарная ячейка соли C

действительно реагирует (реакция [1]) со стократным избытком вещества **B**, образуя только вещество **C**, однако условия проведения реакции оказались гораздо экзотичнее, нежели указанные Ситтигом. Вещества **A** и **B** вводят в реакцию, осаждая их из газовой фазы на сапфировую подложку при $-196\text{ }^\circ\text{C}$, пониженном давлении и при воздействии микроволновой плазмы. Образующееся красно-коричневое вещество **C** ($\omega(\text{N}) = 16,87\%$) имеет металлический блеск и очень охотно разрушается парами воды с образованием аммиака [2]. Вещество **D** получают косвенным путем.

1. Напишите уравнения реакций [1], [2] и формулы веществ **A** – **D**, если известно, что при высокой температуре 1,00 г соли **D** необратимо разлагается с образованием 354 мг **A** и 517 мл (н. у.) газа **B**.

2. Какова роль микроволновой плазмы в синтезе этой соли? Как в лабораторных условиях можно достигнуть температуры синтеза $-196\text{ }^\circ\text{C}$?

Справа представлена схема, иллюстрирующая получение некоторых сложных веществ. Элемент, образующий простое вещество **X**, находится в одной подгруппе ПС с элементом, образующим вещество **A**.

В реакции [5] вещество **A**₁ образуется в качестве примеси к основному продукту **A**₂. Вещества **A**₄, **X**₄ и **X**₅ содержат одинаковый анион, соединения **A**₁ – **A**₄ являются бинарными (двухэлементными) и имеют одинаковый качественный состав. Вещества **X**₁ – **X**₃ также являются бинарными и имеют одинаковый качественный состав, а **X**₄ и **X**₅ относятся к классу координационных соединений. Лиганд 12-краун-4 по своей структуре напоминает циклододекан $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$.

В таблице дано массовое содержание некоторых элементов в нескольких соединениях.

| Вещество | E | F | X ₃ | X ₄ | X ₅ | 12-краун-4 |
|------------------|--|----------------------------|----------------------------|----------------------------|--|--|
| Массовая доля, % | $\omega(\text{C}) = 11,32$; $\omega(\text{O}) = 45,28$ | $\omega(\text{F}) = 45,24$ | $\omega(\text{O}) = 82,05$ | $\omega(\text{N}) = 45,53$ | $\omega(\text{C}) = 41,56$; $\omega(\text{O}) = 48,48$ | $\omega(\text{C}) = 54,55$; $\omega(\text{O}) = 36,32$ |

3. Напишите формулы веществ **E** – **H**, **X**, **A**₁ – **A**₄, **X**₁ – **X**₅ и уравнения реакций [3] – [19]. Почему вещество **A**₄ оказалось довольно стабильным, а вот аналогичное соединение с элементом, образующим простое вещество **X**, не существует? Сравните стабильность комплексов **X**₄ и **X**₅, ответ обоснуйте.

Одна из наиболее интересных особенностей простых веществ **A** и **X** – их легкая растворимость в жидком аммиаке с образованием ярко-синих растворов с необычными свойствами. Разбавленные растворы имеют высокую электропроводность и одинаковую синюю окраску, что говорит о присутствии одинаковых окрашивающих частиц **Z**.

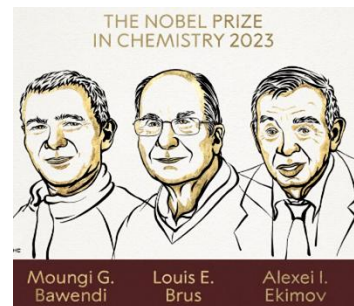
Тем не менее, раствор **A** в чистом жидком аммиаке остается стабильным в течение нескольких месяцев и после испарения аммиака из этого раствора снова выделяется вещество **A**. Однако при добавлении в этот раствор нитрата железа(III) в качестве катализатора происходит образование соли **Y** [20]. Интересно, что чистая соль **Y** имеет белый цвет, но при выпаривании аммиака на дне сосуда остается порошок серого цвета.

4. Что представляет собой частица **Z**? Напишите формулу соли **Y** и уравнение реакции [20]. Почему при выпаривании аммиака образуется порошок именно серого цвета, несмотря на то, что чистая соль **Y** имеет белый цвет?

Задание 3. «Квантовые точки».

Нобелевскую премию по химии в 2023 г. присудили Алексею Екимову, Мунги Бавенди и Луису Брюсу за открытие и исследование квантовых точек. Квантовые точки представляют собой кристаллические частицы размерами в несколько нанометров, которые имеют свойства полупроводников и применяются для создания дисплеев QLED, а также очень перспективны для использования в клеточной биологии и медицине.

Большой интерес для науки представляет получение квантовых точек на основе соединений элемента **X**. Потребность в соединениях данного элемента, существование которого предсказал еще Д.И. Менделеев, существенно выросла за последние 30 лет. Так, мировое потребление **X** в 2023 г. со-



ставило около 100 тонн. Вещества, содержащие элемент **X**, играют важную роль в производстве электроники, так как используются в промышленности для изготовления полупроводниковых материалов.

Ученые Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской Академии Наук работают над синтезом квантовых точек на основе соединения **I**, представляющего из себя нитрид элемента **X** с массовой долей **X** 83,33% и являющегося одним из самых эффективных полупроводников современности.

Помимо использования в качестве полупроводниковых материалов соединения элемента **X** применяются и в других областях. Например, малотоксичный сплав, содержащий элемент **X**, индий и олово, является отличной альтернативой ртути при изготовлении бытовых термометров. Средняя молекулярная масса такого сплава составляет 80 г/моль, содержание элементов по массе следующее: $\omega(\text{X}) = 68,5\%$, $\omega(\text{In}) = 21,5\%$, $\omega(\text{Sn}) = 10\%$.

1. Установите элемент **X** и формулу вещества **I**. Ответы подтвердите расчетом. Укажите название сплава, если известно, что оно состоит из первых слогов латинских названий входящих в него элементов в порядке упоминания их в тексте задачи.

В 1869 году Д.И. Менделеев сформулировал Периодический закон, который гласил, что свойства элементов, а также состав и свойства образуемых ими простых веществ и соединений находятся в периодической зависимости от величин их атомных масс (конечно, со временем периодический закон был доработан и величины атомных масс в формулировке закона были заменены на заряды ядер атомов). При создании периодической системы химических элементов в 1869 г. он, основываясь на Периодическом законе, оставил вакантные места в IV периоде для неизвестных на тот момент элементов **X** и **M** – аналогов уже известных р-элементов **Z** и **Y**, соответственно, расположенных в III периоде.

Менделеев, основываясь на свойствах соседних, хорошо изученных элементов, достаточно точно описал не только важнейшие физические и химические свойства, но и предсказал метод открытия еще не обнаруженных химических элементов – спектроскопию.

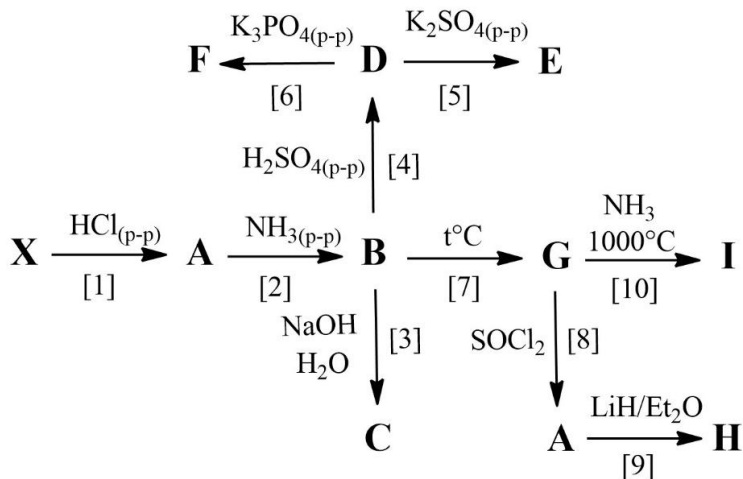
2. Укажите названия элементов **Z** и **Y**, а также названия элементов **X** и **M**, данные им Д.И. Менделеевым.

Вскоре после открытия Периодического закона элемент **X** был открыт и выделен в виде простого вещества французским химиком Полем Эмилем Лекоком де Буабодраном. Это был триумф Периодического закона! Вскоре на основании выводов Д.И. Менделеева были обнаружены и прочие предсказанные им элементы.

Основываясь на Периодическом законе, нетрудно догадаться, что химические свойства элементов **X** и **Z** будут очень схожи. Так, при растворении простого вещества, образованного элементом **X**, в растворе соляной кислоты образуется раствор соли металла **X** (*вещество А*) [реакция 1]. Взаимодействие полученного раствора **A** с раствором аммиака [2] приводит к образованию осадка *вещества В*. По аналогии с гидроксидом металла **Z**, *вещество В* растворяется в избытке щелочи, так, например, при его взаимодействии с избытком раствора гидроксида натрия образуется *вещество С* [3], в котором соотношение атомов натрия и кислорода равно 1 к 4. В кислотах **B** тоже растворяется [4]. Наиболее яркая аналогия между соединениями элементов **X** и **Z** проявляется в образовании изоструктурных соединений, например, **E** [5], **F** [6] и **H** [9]. Эти соединения элемента **X** имеют такие же кристаллические решетки, как соответствующие им, всем знакомые, соединения элемента **Z**. Так, например, *вещество Е* (с массовой долей элемента калия $\omega = 6,84\%$) относится к классу квасцов, точно так же, как и его аналог, содержащий элемент **Z**. *Вещество F* так же, как и изоструктурное соединение элемента **Z**, нерастворимо в воде, а *вещество H*, которое является комплексным соединением, тоже может применяться в качестве сильного восстановителя в органическом синтезе. Получают *вещество H* также как и его аналог с элементом **Z** – взаимодействием безводного хлорида **A** с гидридом лития в диэтиловом эфире (Et₂O) в качестве растворителя [9].

При нагревании *вещества В* [7] получается *вещество G* ($\omega(\text{X}) = 74,47\%$). Отметим, что получение безводного хлорида металла **X** является непростой задачей, так как при выпаривании водного раствора **A** образуется гексагидрат хлорида металла **X** (точно такое же поведение наблюдается и для раствора хлорида элемента **Z**). Для решения этой задачи в качестве исходного вещества берут *вещество G* и действуют на него хлористым тиоилом, при этом в результате реакции, помимо безводного хлорида металла **X** (*вещество А*), образуется газ, который тяжелее воздуха приблизительно в два раза [8].

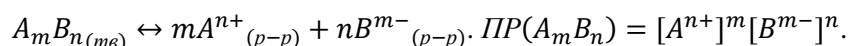
Описанные химические превращения соединений элемента **X** представлены на схеме справа.



3. Напишите формулы веществ А-Н и уравнения реакций [1-10].

Элемент X относится к рассеянным элементам, поэтому выделение его в чистом виде и отделение от него сопутствующих ему элементов и их соединений представляет собой сложную задачу аналитической химии. Один из способов отделения элемента X от примесей – это перевод его солей в малорастворимый гидроксид $X(OH)_3$.

Для оценки растворимости малорастворимого вещества, диссоциирующего в водном растворе на ионы, используют определенную константу равновесия – произведение растворимости (ПР). Для условного малорастворимого вещества A_mB_n (ПР) описывает следующее химическое равновесие:



4. Для гипотетического малорастворимого вещества A_mB_n выведите формулу для расчета его растворимости s в моль/л в дистиллированной воде. Замечание: в выражениях для констант равновесия в скобках указывают равновесные концентрации частиц.

5. Запишите выражение для произведения растворимости $X(OH)_3$, оцените концентрацию катионов X^{3+} в моль/л в насыщенном водном растворе этого гидроксида. $ПР(X(OH)_3) = 7,28 \cdot 10^{-36}$.

Как Вы можете заметить, в наших силах контролировать равновесную концентрацию ионов, входящих в выражение для ПР. Например, добавляя в раствор избыток ионов, входящих в это выражение, или меняя кислотность (рН) раствора. То есть, меняя так называемое ионное произведение (ИП), которое выглядит практически также, как и ПР, но с одним отличием – в него входят не равновесные концентрации, а текущие: $ИП = c(A^{n+})^m c(B^{m-})^n$. Если $ИП \geq ПР$, то осадок A_mB_n выпадает, если $ПР > ИП$, то не выпадает.

6. Оцените рН начала осаждения $X(OH)_3$ из водного раствора, в котором концентрация хлорида металла X равна 0,01 М. Примите, что в растворе присутствует только один X-содержащий ион – X^{3+} (пренебрегите гидролизом катиона X^{3+}). Для справки $pH = -\lg[H^+]$, $pOH = -\lg[OH^-]$, а для водного раствора при 20 °С $pH + pOH = 14$ (\lg – логарифм по основанию 10).

7. Вычислите рН окончания осаждения $X(OH)_3$ из раствора (рН, при котором равновесная концентрация иона $[X^{3+}] \leq 10^{-6}$ М). Принять, что в растворе, кроме X^{3+} , нет прочих X-содержащих ионов (пренебречь гидролизом катиона X^{3+}).

Однако в реальных растворах электролитов не всегда можно пренебречь процессом гидролиза. Водные растворы многих солей имеют кислую или основную среду, что как раз и обусловлено этим процессом.

8. Укажите, какую среду (кислую, нейтральную или щелочную) будут иметь водные растворы перечисленных солей вследствие протекания гидролиза: K_2S , $NaHCO_3$, $FeCl_3$, $CuBr_2$, $Ba(NO_3)_2$. Напишите уравнения тех реакций, которые вносят наибольший вклад в рН раствора.

Задание 4. «Задача на острую тему»

«– Вы помните, какой был вкус у Пряности, когда вы попробовали её в первый раз?»

– Она напоминала корицу.

– Но вкус ни разу не повторялся, – заметил Юйэ.

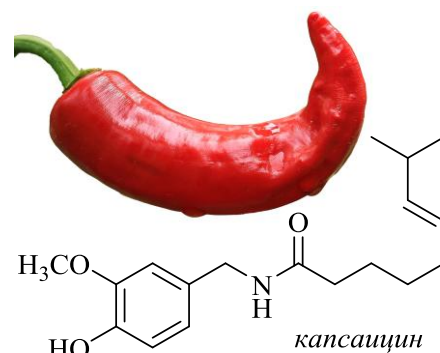
– Она как жизнь – каждый раз предстает в новом обличье.»

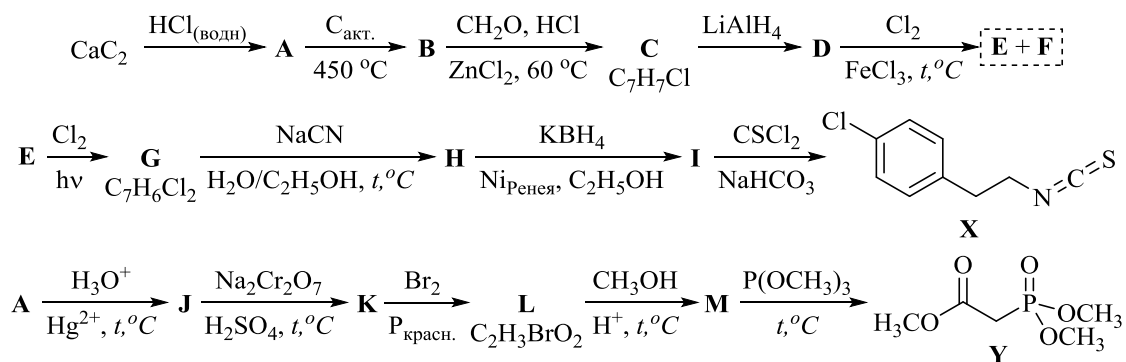
Ф. Герберт, «Дюна»

В кухнях разных народов по всему миру распространено использование пряностей на основе плодов стручковых перцев (род *Capsicum*). За характерный жгучий вкус перцев в основном ответственен капсаицин (а также ряд структурно родственных ему веществ). Когда молекула капсаицина связывается с тепловым рецептором TRPV1, в мозг поступает сигнал, аналогичный ощущению жжения.

В 1994 году британскими учёными было получено вещество, названное ими «капсазепин». Особенность этого вещества заключается в том, что его молекулы способны связываться с рецептором TRPV1 эффективнее, чем молекула капсаицина, однако при этом рецептор не активируется. Таким образом, капсазепин блокирует тепловые рецепторы, что позволяет человеку не ощущать жгучий вкус острой пищи. Увы, сам капсазепин также обладает крайне неприятным и стойким вкусом (выводы сделайте сами!).

Для синтеза капсазепина необходимо использовать вещества X и Y. Схемы их получения приведены ниже.



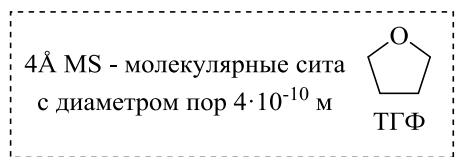
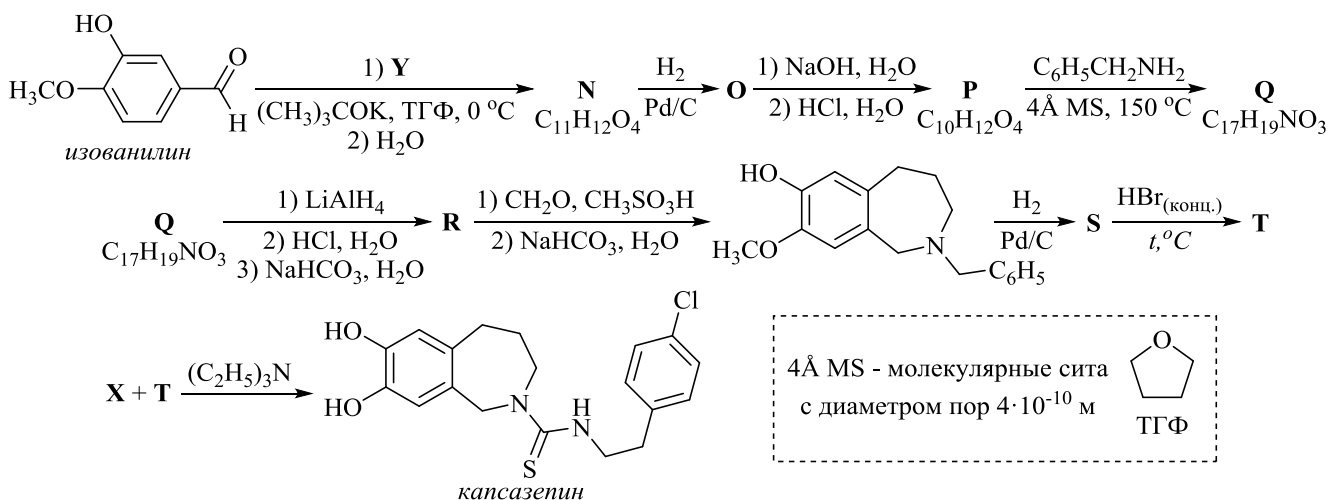


1. Изобразите структурные формулы веществ А – М. Имейте в виду, что в ходе реакции $\text{D} \rightarrow \boxed{\text{E} + \text{F}}$ образуется два изомерных продукта **Е** и **Ф**, из них в дальнейшие превращения вводят только **Е**.

2. Никель Ренея ($\text{Ni}_{\text{Ренея}}$) представляет собой мелкодисперсный порошок никеля. Кратко опишите способ получения никеля Ренея из любых неорганических реагентов и напишите уравнение реакции.

3. Напишите уравнение реакции $\text{J} \rightarrow \text{K}$.

Синтез *капсазепина* можно осуществить, исходя из вещества *изованилина*, согласно приведённой схеме.



4. Изобразите структурные формулы веществ **Н** – **Т**. Первая стадия на данной схеме представляет собой реакцию Хорнера-Уодсворта-Эммонса; в её результате образуется α,β -ненасыщенный сложный эфир **Н**. При получении вещества **С** также образуется и вещество **Д**.

5. При проведении реакции $\text{P} \rightarrow \text{Q}$ реагенты смешивают с молекулярными ситами 4Å MS (они представляют собой шарики кристаллических алюмосиликатов, характеризующихся точным и однородным размером пор). Как Вы думаете, для чего в этой реакции используются молекулярные сита 4Å MS?