

**Межрегиональная предметная олимпиада
Казанского федерального университета
для иностранных граждан
по профилю «Химия»**

**Заключительный этап
2024-2025 учебный год**

Рекомендации

Максимальный балл за каждую задачу – 25.

При решении расчётных задач желательно использовать численные значения с точностью до четырёх значащих цифр. Особенно это касается относительных **атомных масс**, которые рекомендуется использовать **с точностью до сотых**.

Задача 1. Угадайка №1

Простое вещество **X** растворяется в концентрированной азотной кислоте с образованием **X₁** (*реакция 1*) – одного из немногих водорастворимых веществ элемента **X**. При добавлении к раствору **X₁** хлорида и иодида натрия наблюдается выпадение белого и желтого осадков, соответственно (*реакции 2 и 3*).

Стехиометрические смеси веществ **X₂** с **X₃** и **X₂** с **X₄** при нагревании до температуры 900°C реагируют с образованием одних и тех же двух продуктов (но в разных количествах): простого вещества **X** и газа **Г** (*реакции 4 и 5*). Если в двух опытах взять одинаковые навески **X₂** и соответствующие порции **X₃** (в первом эксперименте) и **X₄** (во втором), а после нагревания и протекания реакций газ **Г** количественно поглотить раствором **Ca(OH)₂** (*реакция 6*), то массы выпавших белых осадков будут относиться как 2:1. **X₃** можно получить из **X₂** действием концентрированного раствора перекиси (*реакция 7*).

X₁ при прокаливании при определенных температурах превращается в вещество **X₅** с потерей массы 31.0% (*реакция 8*), которое, в свою очередь, при дальнейшем нагревании уменьшается в массе еще в 1.024 раза (*реакция 9*). Реакция **X₅** с **HNO₃** приводит к образованию **X₁** и **X₆** (*реакция 10*). **X₆** способно поглощать газ **Г** с образованием **X₃** (*реакция 11*).

Взаимодействие **X₄** с раствором **NaOH** приводит к выпадению осадка **X₇** (*реакция 12*), растворимого в избытке **NaOH** с образованием **X₈** (*реакция 13*), в котором КЧ центрального атома равно 3.

- ?1. Определите формулы веществ **X₁–X₈**, элемент **X**. Ответ обоснуйте расчетом.
- ?2. Запишите уравнения *реакций 1–13*.
- ?3. Какую форму имеет анион в составе **X₈**?

Задача 2. Угадайка №2

В лаборатории были обнаружены три неизвестных раствора индивидуальных веществ – **А**, **В** и **С**. Для определения их состава был проделан целый ряд экспериментов.

Сначала для идентификации катиона образцы растворов были внесены в пламя газовой горелки: во всех трех случаях пламя окрасилось в ярко-желтый цвет.

Затем в растворы **А** и **С** были погружены индикаторные бумажки. В растворе **А** универсальная индикаторная бумага окрасилась в синий цвет, а в **С** – в красный. Сливание части растворов друг с другом привело к выделению бесцветного газа **Х**, который по газоотводной трубке попадал в стакан с дистиллированной водой. Оказалось, **Х** неплохо растворим в воде.

К раствору **С** прилили раствор **В**, в этом случае выделился бесцветный газ **У**. По газоотводной трубке он попал в стакан с водой, в котором ранее был растворен **Х**. Постепенно вода в стакане помутнела, а на дне образовался светлый осадок.

После этого в раствор **С** был помещен кусочек мела. Из раствора выделились пузырьки бесцветного газа **З**, однако раствор помутнел, а на дне остался белый осадок. Затем в раствор **С** поместили предварительно начищенный железный гвоздь: тот постепенно покрылся пузырьками бесцветного газа, которые медленно выделялись из раствора.

Далее ко всем трем растворам была добавлена бромная вода. В **А** красная окраска исчезла и выпал светлый осадок, в **В** – окраска исчезла, но осадка не образовалось, а в **С** не исчезла даже красная окраска «воды».

Дополнительно известно, что все три растворенных вещества содержат по три общих элемента.

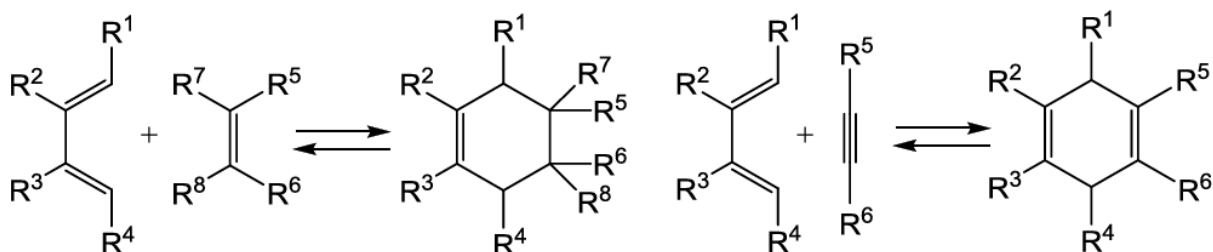
- ?1. Какой вывод можно сделать из самого первого эксперимента?
- ?2. Какая среда в растворах **А** и **С**?
- ?3. Определите формулы газов **Х**, **У** и **З** и веществ в растворах **А**, **В** и **С**.
- ?4. Напишите уравнения всех описанных реакций (всего 7).

После всех экспериментов было решено не выливать оставшиеся растворы. К **А** было добавлено определенное количество щелочи и выкристаллизовано вещество **А₁** с массовой долей кислорода 59.95%, по качественному составу совпадающее с веществом из раствора **В**. Раствор **В** упарили и получили твердое вещество **В₁** с массовой долей кислорода 42.08%, не совпадающее по качественному составу с веществом, содержавшимся в растворе **В** изначально. Раствор **С** выпарили, а остаток прокалили. Полученное твердое вещество **С₁** содержит 50.43% кислорода и совпадает по качественному составу с **В₁**.

- ?5. Определите формулы **А₁**, **В₁** и **С₁**. Ответ подтвердите расчетом.
- ?6. Нарисуйте структурные формулы анионов, содержащихся в **В₁** и **С₁**, если известно, что анион **В₁** несимметричный.

Задача 3. Стратегическая важность

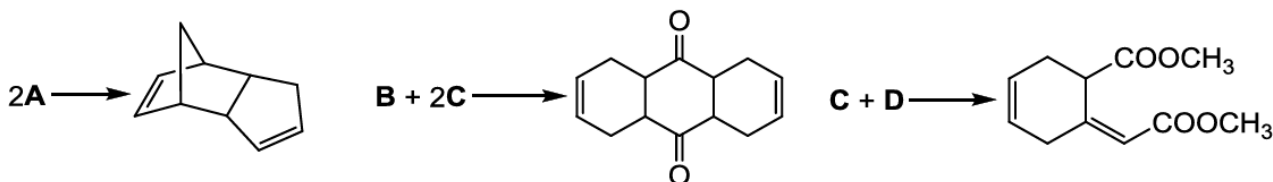
Реакция Дильса-Альдера – невероятно важный способ получения шестичленных циклов из диенов и алкенов/алкинов (в данном превращении их общее название – диенофилы) в органическом синтезе. Общая схема реакции для двух упомянутых случаев представлена ниже:



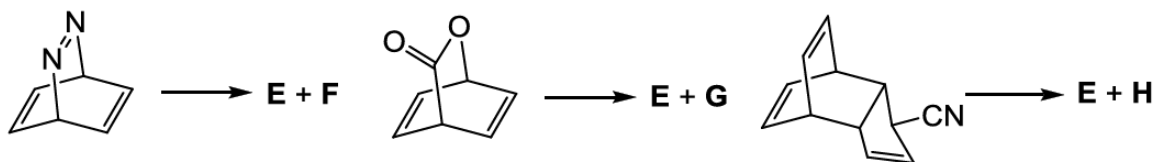
?1. В смеси 2,3-диметилбутадиена-1,3 и тетрафторэтилена устанавливается равновесие, при этом среди продуктов можно обнаружить два продукта реакции Дильса-Альдера. Нарисуйте их структурные формулы, укажите, какой из реагентов является диеном, а какой – диенофилом.

?2. Сколько продуктов реакции Дильса-Альдера может образоваться, если в качестве реакционной смеси использовать смесь бутадиена-1,3 и пропена? Изобразите их структуры (конформации не учитываются).

?3. Приведите структурные формулы веществ **A**, **B**, **C** и **D**, дающих в реакциях Дильса-Альдера следующие продукты (коэффициенты в реакциях расставлены верно):



Интересный способ применения реакции Дильса-Альдера в многостадийном органическом синтезе заключается в ее обратимости – это так называемая ретро-реакция Дильса-Альдера. Примеры приведены ниже:



Для приведенных схем ретро-реакции Дильса-Альдера может существовать по два пути распада, при которых вещество **E** оказывается одинаковым для всех трех реакций, при этом вещество **E** неодинаково для двух путей распада: в первом вещество **E** – газ; во втором – жидкость (при комнатной температуре), причем последняя может быть получена из газа, образующегося по первому пути.

?4. Определите вещества **Е**, **Ф**, **Г** и **Н** для обоих упомянутых путей распада. Нарисуйте структурные формулы веществ. Как из газа **Е** первого пути распада получить жидкость **Е** второго?

Задача 4. Псевдогалогениды серебра

Соли анионов SCN^- и CN^- называют псевдогалогенидами за их сходство с обычными галогенидами. Так, роданид серебра – нерастворимое в воде вещество с произведением растворимости $K_s = [\text{Ag}^+][\text{SCN}^-] = 1.1 \cdot 10^{-12}$.

?1. Какова максимально возможная концентрация цианид-ионов в растворе, содержащем $2.11 \cdot 10^{14}$ ионов Ag^+ в одном литре?

Равновесие образования осадка AgSCN осложнено образованием комплекса $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$. Константа равновесия его образования называется константой устойчивости (β):



?2. Выразите β через равновесные концентрации ионов в растворе.

?3. Получите выражение для растворимости цианида серебра s (моль/л), равную суммарной концентрации частиц, содержащих серебро, в растворе с известной концентрацией CN^- через K_s и β . Найдите концентрацию цианид-ионов, при которой растворимость минимальна.

?4. При какой максимальной концентрации цианид-ионов растворимость не превышает 10^{-5} моль/л?

Другой псевдогалогенид, о котором пойдет речь – цианид серебра. Твердый цианид серебра можно считать неорганическим полимером, в котором каждый цианид-ион образует две связи с атомами серебра за счет неподеленных электронных пар. Реакция разложения цианида серебра при нагревании используется для получения газообразного дициана (C_2N_2). Энтальпии образования AgCN и C_2N_2 составляют -146 и 309 кДж/моль, соответственно.

?5. Нарисуйте структурную формулу полимерного AgCN и молекул C_2N_2 . Каково координационное число серебра в AgCN ?

?6. Рассчитайте энтальпию реакции разложения (в расчете на 1 моль дициана), используя приведенные значения.

?7. Для точных расчетов энтальпии образования принято пересчитывать на температуру проведения реакции. По приведенной ниже зависимости мольной теплоемкости C_2N_2 (Дж/(моль·К)) от температуры рассчитайте теплоту, необходимую для нагрева 1 моль дициана от 298 К до 528 К (температура разложения AgCN), и энтальпию образования C_2N_2 при этой температуре:

$$c(\text{C}_2\text{N}_2) = 34.00 + 0.09645T$$