

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**Олимпиада школьников по химии и химической
технологии
«Потомки Менделеева»
2024/2025 учебный год**

Комплект заданий теоретического тура

10-й класс

Контактные данные

сайт: <https://malun.kpfu.ru/mendeleev>
telegram: <https://t.me/potomkimendeleeva>
email: ammoniy.olimpiada@mail.ru
тел.: +7(843)233-72-12

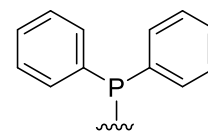
Теоретический тур. 10 класс

Задача 10-1

Серебро +1 вследствие своего электронного строения легко образует комплексы с разными координационными числами.

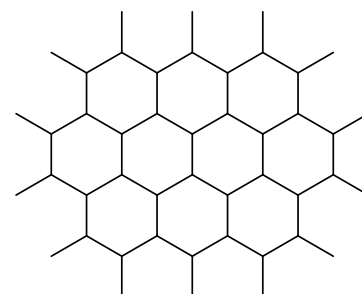
1. Какова электронная конфигурация иона Ag^+ ? Запишите, выделив внутреннюю электронную конфигурацию благородного газа квадратными скобками (например: $[\text{Ar}]3d^4$).
2. Каково координационное число серебра в составе его оксида Ag_2O , если известно, что атомы кислорода занимают в его структуре тетраэдрические пустоты, образованные катионами Ag^+ , а связей серебро-серебро в оксиде нет?

Соединения **A** и **B** содержат серебро с координационным числом 4. Оба соединения получают в одну стадию из хлорида серебра: **A** – взаимодействием с насыщенным раствором тиосульфата аммония, **B** – взаимодействием с органическим веществом **B**. **A** состоит из 3 типов ионов, число которых в структуре **A** относится как 1:2:9. **B** состоит из нейтральных молекул состава $\text{Ag}_2\text{Cl}_2\text{C}_{58}\text{H}_{60}\text{P}_4$, в которых атомы серебра принимают участие в образовании двух десятичленных и одного четырехчленного циклов, а каждый атом серебра связан как с атомами хлора, так и с дифенилфосфиновыми фрагментами (см. рис.) лигандов.



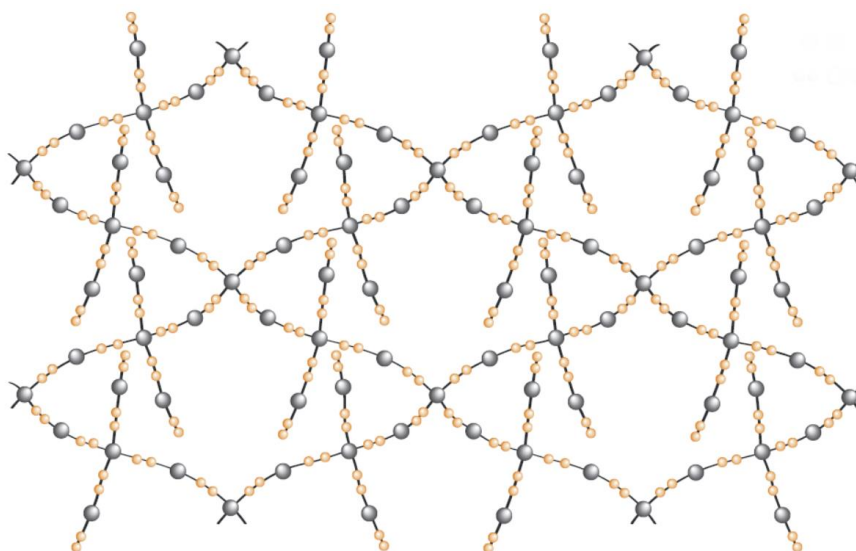
3. Определите формулу вещества **A** и изобразите структурную формулу комплексной частицы, которую образует серебро в его составе.
4. Изобразите структурную формулу **B**. Дайте название лиганду **B**.

Реже встречаются соединения серебра с координационным числом 3. Одно из них – соединение **Г** ($\omega(\text{Ag}) = 54.50\%$), которое содержит катионы серебра и однозарядные анионы, имеющие ось симметрии третьего порядка (то есть при повороте вокруг оси на 120° анион совпадает сам с собой). **Г** содержит всего 3 элемента, два из которых – соседние по периодической системе неметаллы. Структура **Г** представляет собой двумерную графитоподобную сетку (см. рис.; каждый узел и ребро содержат один или несколько атомов).



5. Определите формулу **Г**. Изобразите структурную формулу аниона **Г** (одну наиболее устойчивую резонансную структуру).
6. Изобразите фрагмент структуры слоя **Г** (достаточно 2 соседних циклов).

Существует много соединений серебра с координационным числом 2. Так, при взаимодействии цианида серебра с бромидом металла **M** при нагревании в ацетонитриле (CH_3CN) образуется уникальное соединение **Д**, содержащее анионные сетки из катионов серебра и цианид-ионов. Структура фрагмента сетки приведена на рисунке ниже (большие атомы – серебро, пары маленьких атомов – цианид-ионы).



Сетка имеет простейший состав $\text{Ag}_x(\text{CN})_y^{4-}$. На каждую такую формульную единицу в составе **Д** приходится 1 дополнительный дицианоаргентат-ион и 2 сольватные молекулы ацетонитрила.

7. Определите x и y в простейшей формуле анионной сетки. Кратко объясните.

8. Определите металл **М** и формулу **Д**, если дополнительно известно, что при отжиге 1.000 г **Д** в кислороде после отделения от углекислого газа остается 92.54 мл N_2 (1 атм, 25°C).

Задача 10-2

*«Как же я люблю ..., вот они слева направо:
Нр1, Нр2, Нр3, Нр4, Нр5»*

Группа веществ под кодовыми названиями **Нр1-Нр5** широко применяются в различных областях химии. Например, **Нр2** и **Нр5** используются в качестве пищевой добавки, **Нр1** находит применение при производстве красителей, **Нр3** является катализатором некоторых неорганических реакций. Все эти вещества имеют одинаковый качественный, но различный количественный состав.

Рассмотрим способы их синтеза:

- Для получения **Нр1** можно использовать стехиометрические количества порошка металла **М** (1.000 г) и раствора, приготовленного растворением вещества **Х** в гидроксиде натрия. В предположении количественного протекания реакции в результате образуются только **Нр1** и осадок гидроксида металла массой 1.520 г (реакция 1). Другим способом получения **Нр1** является реакция амальгамы натрия с бинарным газом **Х**.
- Лабораторным способом получения **Нр2** является реакция концентрированного раствора соли **А** с **Х** при 50 °С, в результате которой образуются искомое вещество и не имеющий запаха газ **У** (реакция 2) с плотностью по кислороду 1.375. На титрование аликвоты (10.0 мл) 0.018 М раствора **А** в присутствии метилового оранжевого требуется 18.0 мл 0.010 М H_2SO_4 .
- На первой стадии получения **Нр3** через суспензию оксида **З** ($\omega(\text{O}) = 36.81\%$) пропускают газ **Х** (реакция 3). В результате образуется раствор, содержащий единственное

вещество **В**. Полученное соединение обрабатывают 10.0 мл 0.600 М раствора вещества **А**. В результате реакции образуются только **Нр₃**, осадок вещества **С** массой 0.611 г и 67.2 мл **У** (н.у.) (реакция 4).

- Самыми простыми способами получения **Нр₄** являются термическое разложение кислой соли **Д** или **Нр₅** (реакции 5 и 6). В результате последней реакции выделяется газ с плотностью по кислороду, равной 1.000.
- Для получения **Нр₅** можно использовать электролиз насыщенного водного раствора вещества **Д** (реакция 7).

Если принять выходы описанных выше способов за 100 %, то для синтеза 1.000 г каждого из веществ **Нр₁-Нр₅** потребуется:

Нр₁	Нр₂	Нр₃	Нр₄	Нр₅
0.736 г Х	0.674 г Х	0.622 г Х	1.0811 г Д	1.0084 г Д

1. Определите вещества **Нр₁-Нр₅**, **Х-З**, **А-Д**. Ответ подтвердите расчётом.

Уникальные химические свойства и структурные особенности анионов серии **Нр₁-Нр₅** используются в синтезе интересных соединений. Например, моноядерное комплексное соединение **Е** ($\omega(\text{Ag}) = 16.33\%$) может быть синтезировано реакцией **Нр₅** с нитратом серебра в присутствии фенантролина¹ (реакция 8). Другим примером может служить взаимодействие $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}(\text{ТГФ})_2]$ с веществом **Х** в ТГФ² при температуре $-50\text{ }^\circ\text{C}$. Образующийся биядерный комплекс **Ф** жёлтого цвета содержит в своём составе 2 типа лигандов с разным видом связывания М-Л, а параметры его кристаллической решётки следующие: $a = 8.562\text{ \AA}$, $b = 20.602\text{ \AA}$, $c = 11.739\text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 100.794^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $\rho = 1.583\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, $Z = 2$.

2. Приведите формулы соединений **Е** и **Ф**, отражающие их строение. Для комплексного соединения **Ф** изобразите структурную формулу.

3. Напишите уравнения реакций 1-8.

4. Серию веществ **Нр₁-Нр₅** дополняет соединение **Нр₀**. Приведите один способ его получения с указанием условий.

5. Изобразите структурные формулы соединений **Нр₀-Нр₅**.

Задача 10-3

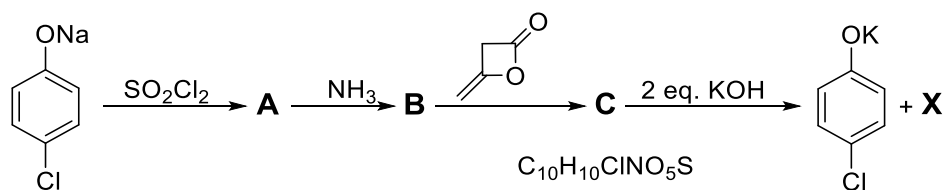
Завод “Аммоний”, располагающийся в Менделеевском районе Республики Татарстан, осуществляет производство минеральных удобрений различных сортов, а также множество других азотсодержащих веществ. В их число входит и аммиак, примерно 5 % от всего объёма российского производства которого в прошлом году было произведено АО “Аммоний”.

В нескольких схемах превращений, представленных ниже, так или иначе фигурируют азотсодержащие вещества, а конечные продукты синтеза: **Х**, **У**, **З** – имеют широкое

¹ Фенантролин (phen) – $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$

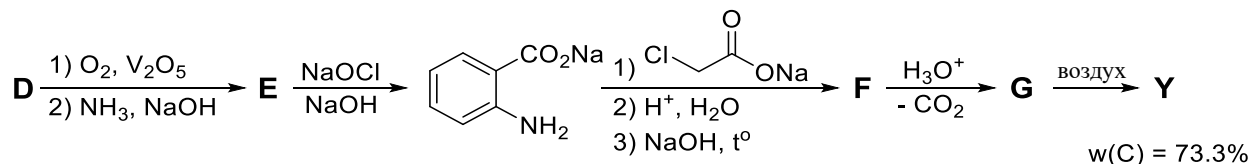
² ТГФ – $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$

применение. Например, циклическое соединение **X**, используемое в пищевой промышленности как подсластитель, может быть синтезировано следующим образом:



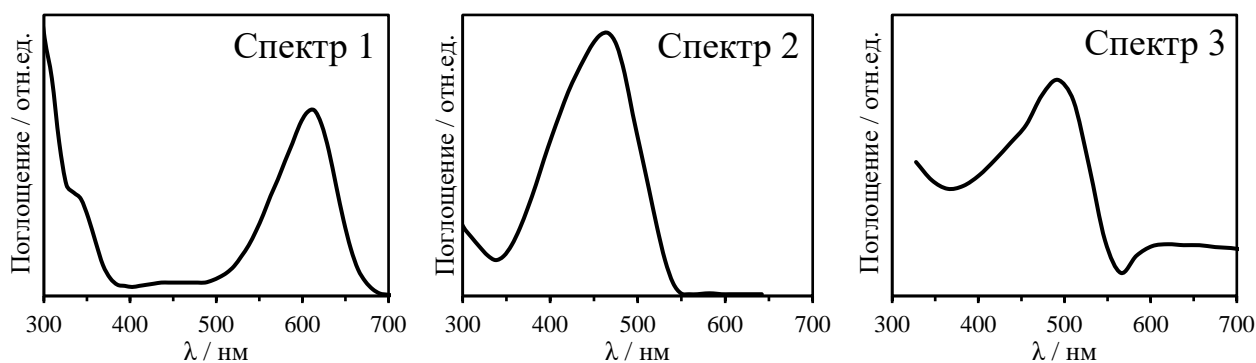
1. Приведите структурные формулы соединений **A-C** и **X**.

Синтез другого азотсодержащего вещества **Y** представлен на следующей схеме:

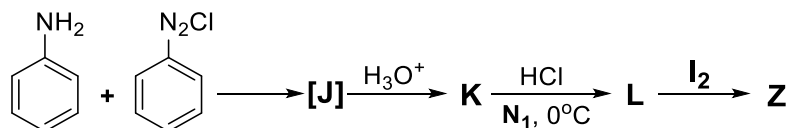


2. Приведите структурные формулы вещества **D-G** и **Y**, если известно, что соединение **F** – бициклическое, а **Y** – тетрациклическое. Как называется и где применяется вещество **Y**?

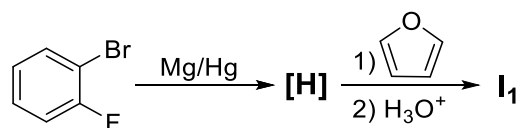
3. Из представленных ниже вариантов выберите УФ-видимый спектр, соответствующий веществу **Y**. Ответ обоснуйте.



К числу других азотсодержащих представителей органических соединений относятся азокрасители, молекулы которых содержат хотя бы одну функциональную группу, определяющую их необычные свойства. Ниже представлена схема синтеза азокрасителя **Z**.



Соединение **I₂** является позиционным изомером соединения **I₁**, которое может быть получено следующим образом:

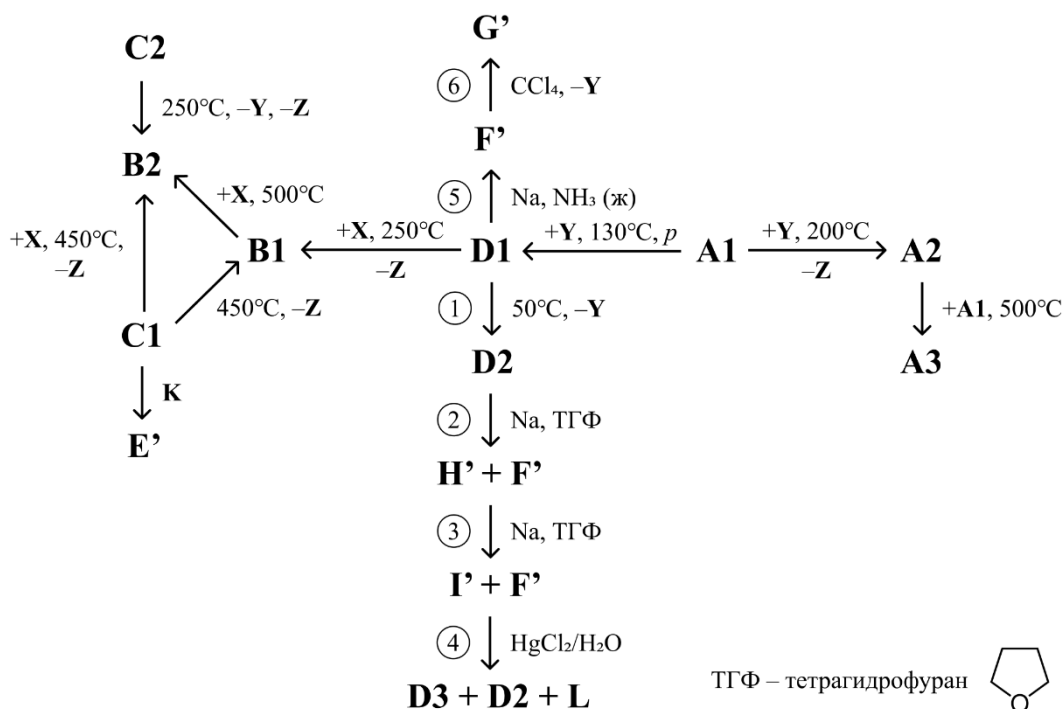


4. Приведите структурные формулы веществ **H**, **I₁₋₂**, **J**, **K**, **L**, **N₁** и **Z**, если известно, что вещества **J** и **K** – изомеры, а **N₁** – неорганическая соль, содержащая 20.29% азота по массе.

5. Чем объясняется наличие окраски у азосоединений?

Задача 10-4

Однажды на занятии в химическом кружке устроили конкурс: необходимо было придумать задачу, используя наименьшее количество букв в зашифрованных соединениях. Тогда юный химик Тимур составил задачу про вещества **X**, **Y**, **Z**, **A1**, **A2**, **A3**, **B1**, **B2**, **C1**, **C2**, **D1**, **D2**, **D3** и комплексные анионы **E**, **F**, **G**, **H** и **I**, формулы которых можно записать, используя только две буквы латинского алфавита, цифры, скобки и знак минуса. Ниже представлена схема превращений веществ **X**, **Y**, **Z**, **A1**, **A2**, **A3**, **B1**, **B2**, **C1**, **C2**, **D1**, **D2**, **D3**, а также соединений **E'**, **F'**, **G'**, **H'** и **I'**, представляющий собой соли анионов **E**, **F**, **G**, **H** и **I**, соответственно.



Дополнительно известно, что:

- **X**, **Y** и **Z** – газообразные вещества (при н.у.);
- При разложении в среде, не содержащей **X**, **C1** теряет 37.0 % своей массы, в присутствии **X** – 32.5 %;
- Вещество **K** содержит катион натрия и тот же анион, что и **C1**;
- Анион **F** – однозарядный;
- Массовые доли металла в составе ионов **F** и **G** равны 34.47 и 45.00 %, соответственно;
- Разность массовых долей металла в соединениях **A3** и **A2** равна 2.89 % (в **A3** больше);
- Из 1.71 г **D1** можно получить 1.43 г **D2**, в формульной единице которого в два раза больше атомов металла, чем в **D1**;
- В соединении **D3** и ионах **G**, **H** и **I** количество атомов металла одинаковое;
- Количество связей металл-металл в соединении **D3** в два раза больше, чем в **D2**;

- В реакции 2 соединения **H'** и **F'** образуются в мольном соотношении 1:3, а в реакции 3 соединения **G'** и **F'** – в мольном соотношении 3:2;
- Для восстановления 1 моля соединения **D2** до **H'** требуется 2.22 моля натрия, для последующего восстановления полученного количества **H'** до **G'** – в 2.27 раз меньше;
- В реакции 4 помимо веществ **D2** и **D3** образуется соединение **L**, содержащее тот же металл, что и остальные зашифрованные вещества в этой задаче; мольное соотношение продуктов **D2:D3:L** составляет 1:1:2.

1. Приведите формулы веществ **X**, **Y**, **Z**, **A1**, **A2**, **A3**, **B1**, **B2**, **C1**, **C2**, **D1**, **D2**, **D3** и анионов **E**, **F**, **G**, **H** и **I**.

2. Запишите уравнения реакций 1-6.

Соединение **D1** образует два изомера: в кристаллическом состоянии преобладает структура, содержащая мостиковые лиганды, а в растворах – изомер, в структуре которого присутствуют только терминальные лиганды. В соединении **D3** и анионе **I** присутствуют как терминальные, так и мостиковые лиганды, причем последние соединяют одновременно по три атома металла.

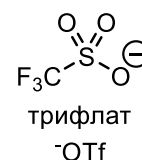
3. Изобразите структурные формулы обоих изомеров соединения **D1**.

4. Определите количество лигандов каждого типа в соединении **D3** и анионе **I**, если известно, что в **D3** каждый атом металла связан с четырьмя лигандами, а в **I** – с пятью.

Задача 10-5

Из школьного курса химии известно, что соли серебра в растворах являются окислителями умеренной силы. Описанные ниже опыты при 298.15 К демонстрируют некоторые особенности реакций солей серебра с солями железа.

Рассмотрим смесь, полученную при сливании равных объемов (50 мл) 0.1 М водных растворов трифлата серебра и трифлата железа (II) при pH = 0.



1. Определите количественный состав смеси (количества ионов и твёрдых веществ) и электродный потенциал в положении равновесия. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы: $E_{Ag^+/Ag}^0 = 0.799$ В, $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0.771$ В.

2. Какая кислота наиболее пригодна для поддержания pH смеси? Ответ аргументируйте.

3. Объясните, с чем связан выбор трифлатов в качестве анионов в описанном эксперименте. Для этого опишите причины неприменимости других солей серебра и железа.

При внесении железного кубика со стороной 1.0 см в 250 мл 0.4 М раствора трифлата серебра потенциал системы изменяется всего на 0.004 В.

4. Каким обобщённым уравнением реакции можно описать превращение в системе? Ответ аргументируйте.

5. Как в результате опыта изменится отношение кубика к действию кислот-неокислителей, кислот-окислителей, солей металлов, а также влажного воздуха?

Интересно, что при взаимодействии трифлата серебра и гексацианоферрата (II) калия не наблюдается протекания окислительно-восстановительной реакции, а происходит лишь реакция ионного обмена с образованием белого осадка комплексной соли.

6. Определите произведение растворимости, растворимость (в моль·л⁻¹) и электродный потенциал насыщенного раствора Ag₄[Fe(CN)₆]. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал $E_{Ag_4[Fe(CN)_6]/Ag,[Fe(CN)_6]^{4-}}^0 = 0.148$ В.

Дополнительная информация:

Уравнение Нернста: $E_{\text{окисл } i/\text{восст } i} = E_{\text{окисл } i/\text{восст } i}^0 + \frac{RT}{n_e F} \cdot \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$; $\Delta G = -n_e FE$;

$R = 8.314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$; $F = 96485 \frac{\text{Кл}}{\text{моль}}$; n_e – число электронов в полуреакции.