В-СО-Ш

ХИМИЯ
ВСЕРОССИЙСКАЯ
ОЛИМПИАДА
ШКОЛЬНИКОВ

Задания
муниципального этапа
2026-2027 учебный год
11 класс

***ВАЖНО**: в решении задач обязательно нужно привести необходимые расчеты и рассуждения, ответ без доказательств может быть оценен в 0 баллов.*

Задача 1 (*10 баллов*)

Растворим нерастворимое

Спектрофотрофотометрия является неотъемлемой частью аналитической лаборатории. Зная спектр поглощения анализируемого иона, можно получить информацию о концентрации вещества в растворе без проведения единой химической реакции, что полезно, когда количество вещества ограничено или проведение с ним реакции недоступно.

Спектрофотометр измеряет оптическую плотность раствора в кювете для конкретной длины волны, которая прямо пропорциональна толщине слоя раствора (определяется) и концентрации исследуемого иона. Конечная формула несёт название **Бугера — Ламберта — Бера.**

$$A = \varepsilon \times I \times c$$

где A - оптическая плотность раствора;

ε - коэффициент поглощения (это показатель того, насколько сильно химическое вещество поглощает свет на заданной длине волны, тем самым ослабляя его. Данная величина является внутренним свойством этого вещества);

I - толщина раствора в кювете;

c - концентрация раствора.

Спектрофотомерия является одним из самых удобных методов измерения растворимости веществ. Исследуя растворимость фторида марганца (II), исследователь приготовил 0,1М раствор сульфата марганца (II). При толщине кюветы в 10 мм, оптическая плотность раствора была равна $2{,}943*10^{-3}$.

1. Чему равен коэффициент поглощения при данных условиях?

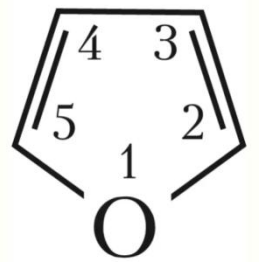
После этого исследователь приготовил насыщенный раствор фторида марганца (II). Его оптическая плотность оказалась равна $3{,}354*10^{-3}$.

2. Чему равна концентрация насыщенного раствора фторида марганца (II)?
3. Вычислите константу растворимости фторида марганца (II)

P.S.: Константа растворимости – величина, равная произведению равновесных концентраций ионов, возведенных в степени, равные стехиометрическим коэффициентам, в насыщенном растворе малорастворимого сильного электролита.

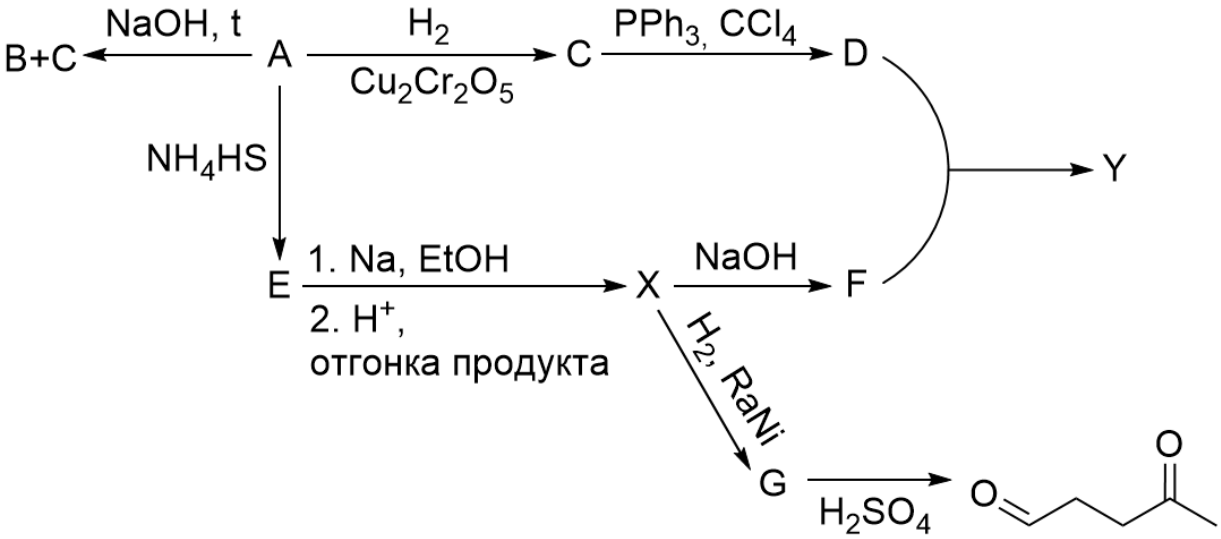
Задача 2 (*10 баллов*)

Запах кофе



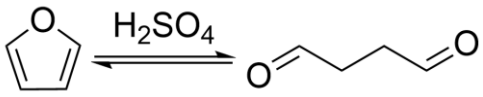
Фуран — гетероциклическое соединение с нумерацией атомов в цикле, указанной на рисунке. Производные фуранов находят свое применение в медицине, производстве некоторых полимеров, а также в пищевой химии. Именно она и станет предметом нашей задачи.

Так, сернистые производные фурана обладают очень резким своеобразным запахом, однако при сильном разбавлении некоторые из них обладают запахом жареных кофейных зерен и даже используются для его воссоздания. Это соединения **X** и **Y**, имеющие похожее строение, их синтез указан на схеме.



1. Соединение **A** — монозамещенный фуран, один из продуктов обработки гемицеллюлозы (растительного полимера, состоящего из пентоз и гексоз) горячей серной кислотой. **A** содержит 33.3% кислорода по массе.

2. В определении того, какое строение имеет **A**, вам поможет реакция раскрытия фуранового цикла соединения **G**, которое можно получить из **X** восстановлением на никеле Ренея. В общем виде она проходит так:



3. Реакция превращения **A** в **E** интересна тем, что молярная масса **E** превышает молярную массу **A** несколько больше, чем в два раза. При этом соединение **E** содержит в себе четыре гетероатома (атомы элементов помимо углерода и водорода)

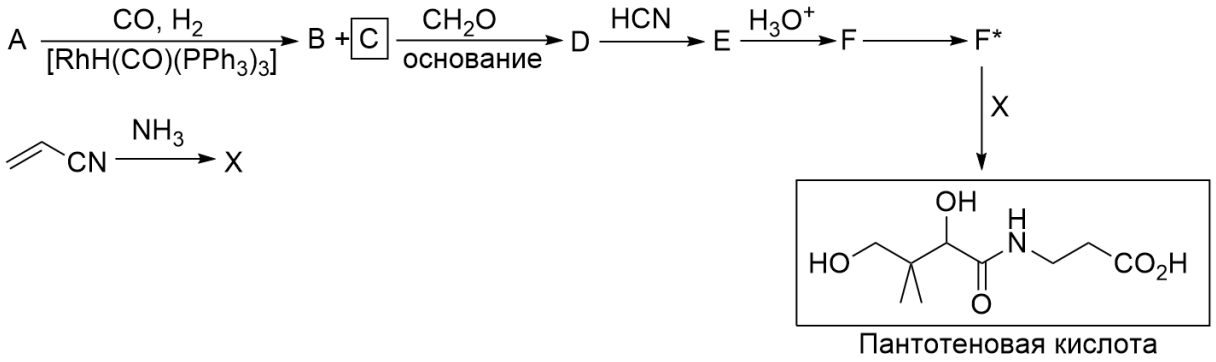
4. PPh_3, CCl_4 — стандартная реакция превращения спиртов в соответствующие алкилгалогениды (например, в такой системе из бензилового спирта образуется бензилхлорид).

Приведите структурные формулы соединений **A—G**, **X**, **Y**. Для чего перед получением **Y** из **X** получают **F**?

Задача 3 (*10 баллов*)

Вездесущая кислота

Пантотеновая кислота, она же витамин B_5 — жизненно важное соединение, входящее в состав кофермента А (вещества, участвующего в процессах обмена белков, жиров и углеводов). Получить его можно следующим образом:



Пантотеновая кислота

A — алкен, **B** и **C** — два изомерных соединения, ω(O) = 22.22%. Из них дальше в реакцию вводится **C** — продукт с разветвленной цепью.

F представляет собой смесь энантиомеров, разделяемых при помощи, например, кристаллизации с хиральным основанием. **F*** — энантиомер, имеющий ***R***-конфигурацию хирального атома.

Вопросы:

1. Приведите структурные формулы (без указания стереохимии) соединений **A—F, X.**

2. Какие продукты получатся, если вместо **A** ввести в реакцию с CO **2-метилпропен**?

3. Приведите структурные формулы пантотеновой кислоты и соединения **F* с указанием стереохимии.**

Задача 4 (*10 баллов*)

Такие базовые элементы

X, **Y** и **Z –** простые вещества хорошо вам знакомые (**X*, Y*, Z*** –элементы, образующие простые вещества **X, Y, Z**, соответственно). **X** – серебристо-белый активный металл реагирует с желто-зеленым газом **Y** образуя, **D** ω_{Y*}=63,96% (*реакция 1*) и с бесцветным газом **Z**, в котором вспыхивает тлеющая лучина, образуя **E** (*реакция 2*).

Простые вещества **A**, **B** и **C** (**A*, B*, C*** – элементы, образующие простые вещества **A, B, C**, соответственно) чуть менее вам знакомы, но они частично похожи на металл **X**, только основная степень окисления +3, но есть исключения!

A* – самый легкий из тройки, применяется в пирофорных сплавах, в катализаторах, абразивах, огнеупорных материалах, как добавка в стали и много, где еще. **A** реагирует с **Z** образуя соединение **F** (*реакция 3*). **F** может реагировать при сплавлении с **E** образуя **G** ω_{X*}=17,54% (*реакция 4*).

B* так же имеет обширную область применения от добавок к сталям до производства стекол, но самая знаменитая область применения — это магниты.

B растворяется в разбавленной серной кислоте образуя **H** (*реакция 5*), и реагирует с **Z** образуя базовый для этого семейства оксид **I** ω_{Z*}=14,28% (*реакция 6*).

C* назван в честь части света, области его применения –микроэлектроника, люминесцентные комплексы и материалы (он чаще всего излучает красным светом), лазеры и прочее. **C** реагирует с газом **Z** образуя **J**. **J** может реагировать с **C** образуя **K** (*реакция 7*). **C** с газом **Y** образует **L**. **L** реагирует с **C** образуя **M** ω_{C*}=68,16% (*реакция 8*).

1. Определите вещества **X, Y, Z, A-M** и запишите формулы.
2. Напишите *реакции 1-8*.
3. Элементы **A, B, C** и еще несколько элементов образуют семейство. Назовите это семейство.

Задача 5 (*10 баллов*)

В водном растворе сульфата меди (II) при добавлении избытка аммиака происходит последовательное присоединение молекул аммиака. Этот процесс можно представить в виде четырёх последовательных ступеней (T = 298 K):

$$Cu^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)]^{2+} \qquad \Delta G_1 = -23,4 \text{ кДж/моль}$$
$$[Cu(NH_3)]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_2]^{2+} \qquad \Delta G_2 = -20,0 \text{ кДж/моль}$$
$$[Cu(NH_3)_2]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_3]^{2+} \qquad \Delta G_3 = -16,6 \text{ кДж/моль}$$
$$[Cu(NH_3)_3]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} \qquad \Delta G_4 = -12,0 \text{ кДж/моль}$$

ΔG – изменение энергии Гиббса

1. Вычислите константу устойчивости комплекса $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ из иона Cu^{2+}

Однако медь (II) образует также очень прочный комплекс с этилендиаминтетраацетат-ионом (ЭДТА, далее Y^{4-}):

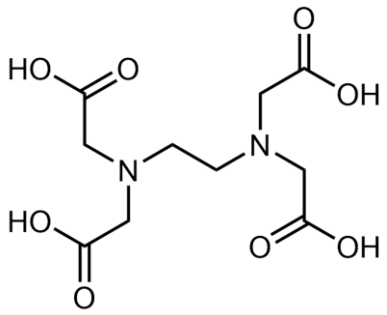


Рис.1 Этилендиаминтетрауксусная кислота

$$Cu^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons [CuY]^{2-} \qquad \Delta G = -76,3 \text{ кДж/моль}$$

2. Приняв, что ЭДТА связывается только с ионом Cu^{2+} и не взаимодействует с аммиачными комплексами, а концентрация аммиака и ЭДТА в растворе равны 1M вычислите отношение концентраций $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ к $[CuY]^{2-}$.

Дополнительные материалы:

Константа устойчивости комплекса описывает уравнение

$$M^{n+} + mL \rightleftharpoons [ML_m]^{n+}$$

И равняется

$$k = \frac{[[ML_m]^{n+}]}{[M^{n+}][L]^m} = e^{\frac{-\Delta G}{RT}}$$

Суммарное изменение энергии Гиббса последовательных реакций можно определить, как сумму изменений энергий Гиббса каждой стадии.

ХИМИЯ
ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ

Критерии оценивания заданий муниципального этапа 2026-2027 учебный год 11 класс

Задача 1 (*10 баллов*)

Для вычисления коэффициента поглощения необходимо преобразовать данную в условии формулу:

$$\varepsilon = \frac{A}{I \times c}$$

При подстановке в формулу необязательно переводить толщину раствора в метры.

$$\varepsilon = \frac{2{,}943 \times 10^{-3}}{10\ \text{мм} \times 0{,}1\ \text{М}} = 2{,}943 \times 10^{-3}\ \frac{\text{л}}{\text{моль} \times \text{мм}} = 2{,}943\ \frac{\text{л}}{\text{моль} \times \text{м}}$$

Из той же формулы нужно выразить концентрацию ионов марганца

$$c = \frac{A}{I \times \varepsilon} = \frac{3{,}354 \times 10^{-3}}{10\ \text{мм} \times 2{,}943 \times 10^{-3}\ \text{л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{мм}^{-1}} = 0{,}1140\ \text{М}$$

В растворе единственная растворённая соль – сульфат марганца, значит концентрация ионов сульфата будет равна концентрации ионов марганца. Константу равновесия необходимо записать в виде

$$k = [Mn^{2+}][F^{-}]^2 = (0{,}1140) \times (2 \times 0{,}1140)^2 = 5{,}926 \times 10^{-3}$$

Разбалловка:

1. Верный коэффициент поглощения 2 балла (если не указаны единицы измерения, то 1 балл).
2. Нахождение верной концентрации фторида марганца 3 балла.
3. Нахождение константы растворимости фторида марганца 5 баллов.

Задача 2 (*10 баллов*)

Из массовой доли, данной в условии, можно найти молярную массу **A**: 48n г/моль (n — количество атомов кислорода в молекуле). n=1 не дотягивает до фурана, n=2 дает 96 г/моль. После вычета фуранового фрагмента (C_4H_3O) остается фрагмент молекулы массой 29 г/моль, содержащий один кислород — альдегидная группа. Таким образом, **A — фуранкарбальдегид** (пока неясно, 2- или 3-).

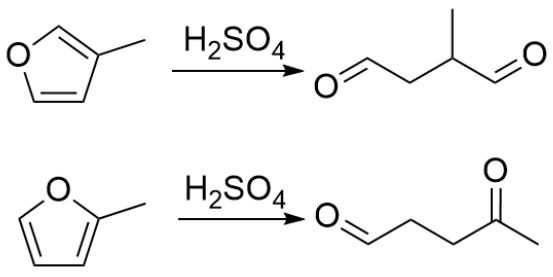
Превращение **A** в **B+C** — реакция Канниццаро, образующая фуранкарбоксилат натрия и фурфуриловый спирт. Понять, что **C** — именно **фурфуриловый спирт**, можно из реакции восстановления на хромите меди. Тогда **B** — **фуранкарбоксилат натрия**.

Реакция превращения **C** в **D** — реакция Аппеля, **D** — **фурфурилхлорид**.

Из увеличения массы больше, чем вдвое при образовании **E** можно понять, что молекула будет содержать два фурановых фрагмента. Реакции сдваивания по атому серы широко известны, поэтому можно предположить, что сдваивание произошло именно по сере, при этом альдегидная группа восстановилась. Вариант с наличием гидроксила и дисульфидной группы на одном атоме можно отмести, потому что такие гемимеркаптали легко гидролизуются и практически не могут быть выделены. Тогда **E** — **дифурфурилдисульфид**.

Зная **E**, легко догадаться до структуры **X** — **фурфурилмеркаптана**, получаемого восстановлением натрием.

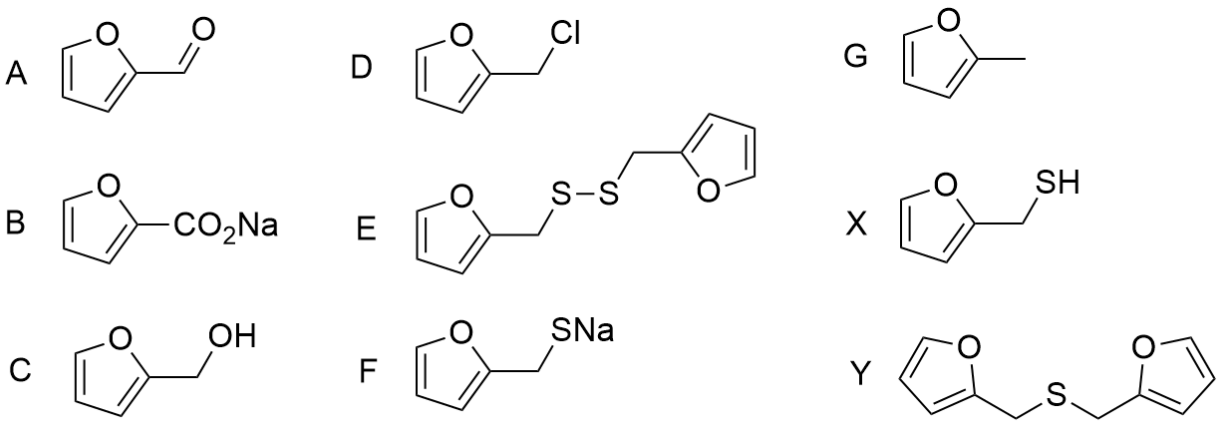
Восстановление на никеле Ренея в первую очередь восстанавливает все серосодержащие группы. **G** — метилфуран, точно структуру которого можно определить по продукту раскрытия цикла:



2- и 3-метилфураны образуют разные продукты раскрытия цикла. Таким образом, все фураны в задаче были 2-замещенными.

F — **натриевая соль X**, а **Y** — продукт реакции нуклеофильного замещения — **дифурфурилсульфид.**

Образование **F** из **X** нужно, поскольку меркаптил-анионы — более сильные нуклеофилы, чем меркаптаны и реакция с **F** проходит легче, чем с **X**.



Разбалловка:

1. Структуры **A—G**, **X**, **Y** — по **1 баллу** каждая (**9 баллов**).

В случае неправильного определения положения замещения фуранового цикла (3- вместо 2-) структура **G** не засчитывается, а структуры **A—F, X, Y** засчитываются по **0.75 баллов** каждая.

В случае, если вместо натриевой соли **B** указана кислота, она оценивается в **0.5 балла.**

2. Ответ на вопрос (в любой формулировке, указывающей на лучшее протекание реакции с анионом, чем с меркаптаном) — **1 балл**.

Итого 10 баллов.

Задача 3 (*10 баллов*)

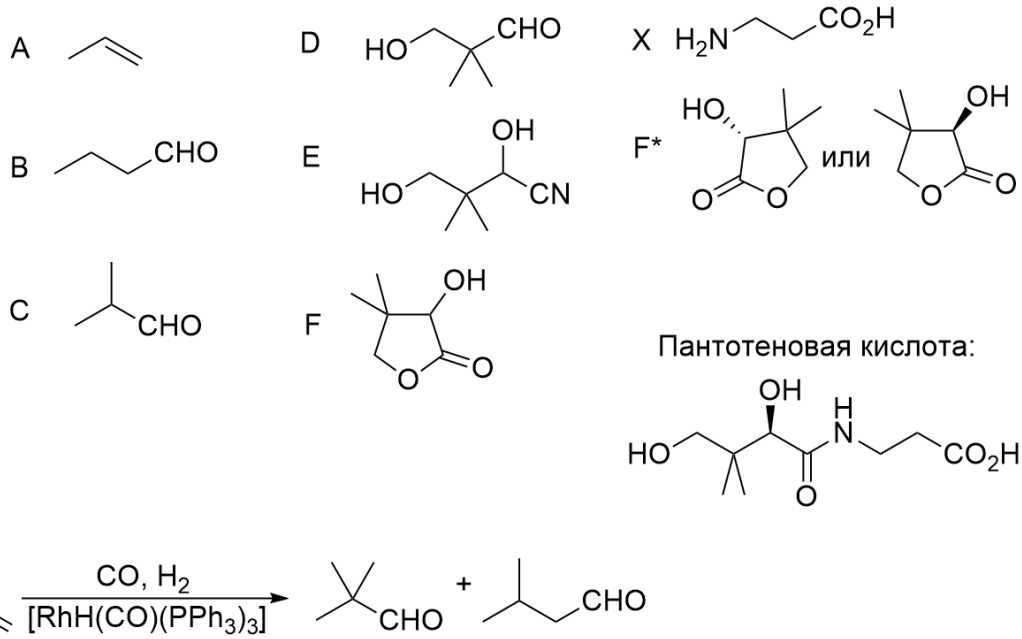
Алкены вступают с CO и H_2 в реакцию гидроформилирования, образуя альдегиды. Предположим, что в состав альдегида входит один атом O, тогда M = 16/0.2222 = 72 г/моль — соответствует соединению состава C_4H_8O. Таких альдегидов всего два: масляный и изомасляный, из них только изомасляный разветвлен, он и является соединением **C**. (Из структуры **B** и **C** очевидно, что **A** — пропен)

Дальше **C** конденсируется с формальдегидом, образующийся альдегид вступает в реакцию с HCN, образуя циангидрин **E**. Превращение **E** в **F** интересно тем, что гидролиз нитрильной группы предшествует циклизации в лактон (циклический эфир) **F**.

Реакция превращения акрилонитрила в β-аланин **X** — присоединение по Михаэлю (к тому же, структуру **X** можно найти, исходя из структуры пантотеновой кислоты).

Конфигурация хирального атома при переходе из **F*** в пантотеновую кислоту не меняется (для удобства приведено два возможных представления структуры **F***).

Изобутилен при гидроформилировании образует, аналогично пропену, два альдегида (при присоединении CO по двум разным атомам двойной связи): пиваловый и изовалериановый.



Критерии:

1. Структуры **A**—**F**, **X** — **1 балл** за каждую (**7 баллов**, стереохимия не учитывается).
2. Стереохимия **F*** и пантотеновой кислоты — **0.5 балла** за каждую (Если F* был определен неверно, но верно приведена структура ***R***-изомера, такая структура оценивается полным баллом) (**1 балл**).
3. Структуры продуктов гидроформилирования изобутилена — **1 балл** за каждый (**2 балла**).

Итого 10 баллов

Задача 4 (*10 баллов*)

По описанию можно легко понять, что газы **Z** и **Y** соответственно кислород и хлор. Тогда $M_{x*}=\frac{35.5*n}{0,6396}$ (при n=2) = 111 г/моль. Что соответствует хлориду кальция. Давайте проанализируем состав **G** он состоит из **A**, кислорода и кальция скорее всего это какая то соль кальция или смешанный оксид $M_{G*}=\frac{40*n}{0,1754}$, при n>1 ничего логичного не существует, при n=1 M_{G*}=228 г/моль вычитая кальций и три атома кислорода получаем M_{A*}=140 г/моль следовательно **A** – Ce (церий), тогда легко догадаться что **F** какой-то оксид, и по всей видимости Ce^{+4}. Элемент **B** найдем через оксид I $M_I=\frac{8*n}{0,1428}$ (при n=3) = 168 г/моль что соответствует Nd_2O_3 а растворяясь в серной кислоте неодим дает $Nd_2(SO_4)_3$. Уже можно было

догадаться что **C** лантаноид и понять что это европий, но в задаче есть расчет давайте проверим. С хлором скорее всего образуется три хлорид, и потом с металлом он очевидно восстанавливается проверим дихлорид, $\omega_Y=1-\omega_C$, $M_M=\frac{35.5*2}{1-0.6816}$=223 г/моль значит мы предположили правильно.

A – Ce; **B** – Nd; **C** – Eu; **D** – $CaCl_2$; **E** – CaO; **F** – CeO_2; **G** – $CaCeO_3$; **H** – $Nd_2(SO_4)_3$; **I** – Nd_2O_3; **J** – Eu_2O_3; **K** – EuO; **L** – $EuCl_3$; **M** – $EuCl_2$; **X** – Ca; **Y** – Cl_2; **Z** – O_2;

A, B, C, X, Y, Z – 0.25 балла за каждый

D, E, F, G, H, I, J, K, L, M – 0,5 балла за каждый

Реакция 1. $Ca + Cl_2 = CaCl_2$

Реакция 2. $2Ca + O_2 = 2CaO$

Реакция 3. $Ce + O_2 = CeO_2$

Реакция 4. $CaO + CeO_2 = CaCeO_3$

Реакция 5. $2Nd + 3H_2SO_4 = Nd_2(SO_4)_3 + 3H_2$

Реакция 6. $4Nd + 3O_2 = 2Nd_2O_3$

Реакция 7. $Eu_2O_3 + Eu = 3EuO$

Реакция 8. $2EuCl_3 + Eu = 3EuCl_2$

Реакции (1, 2, 5, 6, 7, 8) по 0,25 баллов.

Реакции (3, 4) по 0,5 балла.

3. Подойдет любое адекватное название (Лантаниды, лантаноиды, редкоземельные элементы) – 1 балл.

Задача 5 (*10 баллов*)

1. По закону Гесса для энергии Гиббса уравнение комплексообразования $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ можно получить, сложив все промежуточные реакции, причём энергия Гиббса конечной реакции будет также равняться сумме энергий Гиббса промежуточных стадий.

Далее по формуле, данной в условии можно найти константу комплексообразования

$$\Delta G_{\text{кон}} = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4 = -23{,}4\,\frac{\text{КДж}}{\text{моль}} - 20{,}0\,\frac{\text{КДж}}{\text{моль}} - 16{,}6\,\frac{\text{КДж}}{\text{моль}} - 12{,}0\,\frac{\text{КДж}}{\text{моль}} = -72{,}0\,\frac{\text{КДж}}{\text{моль}}$$ (+1 балл)

$$k = e^{\frac{-\Delta G_{\text{кон}}}{RT}} = e^{\frac{-(-72000\frac{\text{Дж}}{\text{моль}})}{8{,}314\frac{\text{Дж}}{\text{моль}\times K}\times 298K}} = 4{,}2\times 10^{12}$$ (+2 балла)

2. По той же формуле вычислим константу устойчивости комплекса меди с ЭДТА

$$k = e^{\frac{-\Delta G_{\text{кон}}}{RT}} = e^{\frac{-(-76300\frac{\text{Дж}}{\text{моль}})}{8{,}314\frac{\text{Дж}}{\text{моль}\times K}\times 298K}} = 2{,}4\times 10^{13}$$ (+2 балла)

Так как концентрация Cu^{2+} в растворе не дана, логичным будет вычесть суммарное уравнение комплексообразования с аммиаком из уравнения комплексообразования с ЭДТА (или наоборот, на ответ это не влияет).

Получаем уравнение

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons [CuY]^{2-} + 4NH_3$$ (+1 балл)

Для которого ΔG равно

$$\Delta G^* = \Delta G_{[CuY]^{2-}} - \Delta G_{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} = -76300\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} + 72000\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} = -4300\frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

(+1 балл)

Откуда можно выразить константу равновесия. И так как концентрации аммиака и ЭДТА равны 1М, эта константа и будет показывать соотношение концентраций комплексов:

$$k = e^{\frac{-\Delta G^*}{RT}} = e^{\frac{-(-4300\frac{\text{Дж}}{\text{моль}})}{8{,}314\frac{\text{Дж}}{\text{моль}\times K}\times 298K}} = \frac{[CuY]^{2-}}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} \times \frac{[NH_3]^4}{[Y]^{4-}} = \frac{[CuY]^{2-}}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} = 5{,}67$$ (+3 балла)