

«Российское могущество прирастать будет Сибирью...»

М.В. Ломоносов

Ровно 300 лет назад указом императора Петра I Великого была основана Российская академия наук. За годы своего существования Академия наук подарила человечеству множество мировых светил науки, таких как А.М. Бутлеров, Д.И. Менделеев, Н.Н. Семёнов, Л.Д. Ландау, И.И. Мечников, И.П. Павлов и многие другие. Одним из важнейших этапов в истории РАН стало предложение академиков М.А. Лаврентьева, С.Л. Соболева и С.А. Христиановича об основании крупного научного центра в Сибири. Этот призыв получил широкий отклик научной общественности и вскоре многие ведущие советские учёные объявили о своем желании работать на востоке нашей страны. Предложение академиков о создании нового научного центра было одобрено 18 мая 1957 г., когда Совет министров СССР постановил организовать в Новосибирске Сибирское отделение АН СССР «для усиления научных исследований в области физико-технических, естественных и экономических наук и быстрого развития производительных сил Сибири и Дальнего Востока». Острая потребность нового отделения в научных кадрах обусловила скорейшее рождение учебного заведения новой формации. Менее, чем через год, 9 января 1958 года Совет Министров издал Постановление об организации Новосибирского государственного университета (НГУ), распахнувшего свои двери для абитуриентов в 1959 г.



Российская Академия Наук

Первым и единственным факультетом в составе НГУ был Факультет естественных наук (ФЕН), объединивший математику, физику, химию, биологию и геологию. Позже физики, математики и геологи выделились в отдельные факультеты, а ФЕН за 65 лет своей истории сохраняет, развивает и использует плоды всех ветвей естественных наук для подготовки высококвалифицированных специалистов в области химии и биологии.

Невозможно переоценить огромную роль первых деканов факультета – академиков В.В. Воеводского и Д.Г. Кнорре, которые заложили важнейшие принципы его плодотворного развития на последующие десятилетия. В разное время в развитие факультета большой вклад внесли и другие выдающиеся ученые, основоположники научных школ в области химии и биологии, которых уже нет с нами, но память навсегда сохранила их имена. Это академики Н.Н. Ворожцов, А. В. Николаев, Г.К. Боресков, В.А. Коптюг, Д.К. Беляев, К.И. Зама-раев, чл.-корр. В. П. Мамаев и другие. Сейчас активную работу на факультете продолжают их ученики.

Отцам-основателям научных институтов Сибирского отделения РАН и Новосибирского университета и посвящается комплект заданий I этапа 63-й Всесибирской открытой олимпиады школьников.

Задание 1. «Экстракт мысли»

*«В жизни нет ничего, чего стоило бы бояться,
есть только то, что нужно понять»*

М. Склодовская-Кюри, дважды лауреат Нобелевской премии

Академик Анатолий Васильевич Николаев (1902 – 1977) – выдающийся учёный, специализировавшийся в области неорганической химии и физико-химического анализа, первый директор и организатор Института неорганической химии (1958 г.), который в настоящее время носит его имя. В 1960 г основал кафедру аналитической химии, а в 1962 г – кафедру радиохимии ФЕН НГУ, которая с 1988 г. называется кафедрой неорганической химии.



ИИХ СО РАН

Наиболее важное значение для неорганической и аналитической химии имеют исследования А.В. Николаева и его многочисленных учеников и последователей в области химии и физикохимии экстракции – процесса распределения вещества между двумя не смешивающимися жидкими фазами. Такие жидкие фазы в сосуде обычно располагаются слоями, одна над другой.

1. Приведите примеры (формулы) двух бинарных веществ, не смешивающихся друг с другом в жидком состоянии (при 25 °С и 1 атм.). Почему такие жидкости обычно располагаются слоями? Что такое экстракт?

Особенно ценные для практики результаты были получены Николаевым при изучении экстракции РЗЭ из нитратных водных растворов трибутилфосфатом (ТБФ). Это вещество (ТБФ) может быть получено в несколько стадий из белого фосфора. Вначале фосфор сжигают в избытке хлора (реакция [1]), получая белые кристаллы вещества А, над которым затем пропускают сернистый газ при небольшом нагревании [2], получая

хлористый тионил и бесцветную жидкость **В** с массовым содержанием кислорода 10,42%. На заключительной стадии синтеза взаимодействием вещества **В** с н-бутанолом в присутствии триэтиламина $N(C_2H_5)_3$, который выступает в роли основания [3], получают ТБФ.

2. Напишите уравнения реакций [1] – [3] и названия веществ **А**, **В**. Изобразите структурные формулы продуктов реакции [3]. Расшифруйте аббревиатуру РЗЭ и укажите количество объектов, скрывающихся за этими тремя буквами. Почему РЗЭ очень сложно выделить из смеси при помощи классических химических методов разделения?

Для оценки эффективности экстракции используют некоторые количественные величины. Например, для процесса экстракции, который схематично записывается как $X_{\text{водн.}} \rightleftharpoons X_{\text{орг.}}$ можно использовать:

$$D = \frac{C_{X, \text{орг}}}{C_{X, \text{водн}}}; \quad R = \frac{n_{X, \text{орг}}}{n_{X, \text{водн}}^0} = \frac{C_{X, \text{орг}} \cdot V_{\text{орг}}}{C_{X, \text{орг}} \cdot V_{\text{орг}} + C_{X, \text{водн}} \cdot V_{\text{водн}}}; \quad r = \frac{V_{\text{орг}}}{V_{\text{водн}}};$$

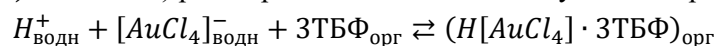
где D – коэффициент распределения, R – степень извлечения, $C_{X, \text{фаза}}$ – молярная концентрация элемента X в соответствующей фазе, $n_{X, \text{водн}}^0$ – количество молей элемента в водной фазе до проведения экстракции.

3. Выведите выражение ($R = \dots$), связывающее степень извлечения « R » только с коэффициентом распределения « D » и отношением объемов фаз « v » для *однократной* и для *n-кратной* экстракции.

Совместно с сотрудниками, Николаев предложил новый класс экстрагентов для экстракции иона уранила (UO_2^{2+}) из водных растворов. Например, при однократной обработке 0,25 М раствора $UO_2(NO_3)_2$, содержащего в качестве высаливателя 4,6 М $NaNO_3$, равным объемом 1 М раствора α -амилпиридин-N-оксида (L) в хлороформе в органической фазе извлекают ??,??? % урана, что соответствует значению коэффициента распределения 392. Известно, что в органической фазе уран находится в виде соединения $UO_2(NO_3)_2L_3$.

4. Рассчитайте степень извлечения урана (??,??? %) в органическую фазу. Что такое высаливатель и какова его роль в процессе экстракции?

Работы в области экстракционного разделения были продолжены многочисленными учениками Николаева. Например, в 1996 г. сотрудники ИНХ СО РАН разработали методику аффинажа золота, основывавшуюся на его экстракции ТБФ и позволившую получать этот металл степени чистоты 99,99%. Процесс экстракции золота из солянокислого ($C(HCl) = 1$ моль/л) раствора можно записать следующим образом:



5. Золото может содержать разнообразные примеси, среди которых часто присутствует железо. Запишите процесс (уравнение экстракции) извлечения железа(III) из водной фазы, если оно образует в органической фазе (четырёххлористый углерод) соединение состава $H[FeCl_4] \cdot 2\text{ТБФ}$. При этом в качестве реагента, содержащего железо(III), укажите катион Fe^{3+} . Обязательно укажите фазы (органическая или водная), в которых находятся продукты и реагенты.

6. Рассчитайте чистоту золота (в масс. %), которую можно получить при однократной экстракции солянокислого раствора ($C(HCl) = 1$ моль/л), полученного из черного золота с массовым содержанием примесного железа 5 %. В ходе экстракции используется равный водному раствору объем органической фазы, содержащий трибутилфосфат (в 4 раза больше по концентрации, чем золота) в качестве экстрагента. Коэффициент распределения D для процесса экстракции в этих условиях для золота равен 70, а для железа(III) 0,106.

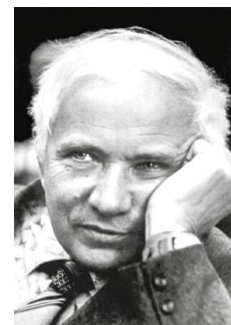
7. Какое максимальное массовое содержание железа в черновом золоте позволило бы получить золото 99,99% чистоты уже после однократной экстракции?

Задание 2. «Идем по учебнику».



ИХБФМ СО РАН

Дмитрий Георгиевич Кнорре (1926-2018) – известный российский ученый, основоположник ряда отечественных и мировых исследований в области химической кинетики, молекулярной биологии, биохимии и биоорганической химии, создатель и руководитель Отдела биохимии в Новосибирском институте органической химии СО РАН, основатель и первый директор Новосибирского института биоорганической химии СО РАН (1984-1996 г.). Особое место в его жизни занимала педагогика: в НГУ Д.Г. Кнорре проработал 37 лет, на протяжении 17 из которых (с 1967 по 1984 г.) он являлся деканом ФЕН НГУ, став основателем и первым заведующим кафедры молекулярной биологии (1975-1983 г.).



Под руководством Д. Г. Кнорре защищено свыше 60 кандидатских диссертаций, десять его учеников стали докторами наук, трое – академиками. Он является соавтором 4 бестселлеров на рынке учебников для ведущих вузов страны: «Курс химической кинетики», «Физическая химия», «Биологическая химия», «Биоорганическая химия». Именно про этот аспект его работы мы бы хотели поговорить в данной задаче, пройдя по некоторым разделам учебника по физической химии, написанного им в соавторстве с Л.Ф. Крыловой и В.С. Музыкантовым, многие годы преподававшими этот предмет на факультете естественных наук НГУ.

I. Строение вещества

Несмотря на различный качественный и количественный состав, многие органические и неорганические вещества имеют схожий запах. Так, в качестве одной из характеристик слабой одноосновной кислоты **A** обычно приводят запах одного из представителей растений семейства розоцветных, несмотря на то что за запах в упомянутом растении ответственно сразу несколько соединений. Вещество **A**, также, как и многие его производные, используется в тонком органическом синтезе, однако работа с ним требует предельной аккуратности и сосредоточенности.

Молекулы этого вещества, являющегося сильнейшим ядом для человека, состоят из атомов трех элементов, находящихся в двух соседних периодах. Известно, что в атоме одного из элементов, входящих в состав **A**, сумма протонов, нейтронов и электронов равна 18, а число нейтронов в этом атоме равно числу электронов. Также известно, что плотность паров данного соединения по водороду составляет 13,5.

1. Установите химическую формулу соединения **A**. Ответ подтвердите расчетом. Примите, что в условии задачи речь идет о наиболее распространенных изотопах всех элементов.

2. Приведите номенклатурное и историческое (собственное, тривиальное) названия этого вещества. Поясните происхождение исторического названия. Укажите представителя семейства розоцветных, который имеет запах, похожий на запах **A**.

II. Концентрации растворов

В силу высокой токсичности вещества **A** за его концентрацией в воздухе необходим тщательный контроль, особенно в промышленных зонах. ПДК (предельно допустимая концентрация) этого вещества в воздухе рабочей зоны производственных помещений составляет 0,3 мг/м³. В атмосферном воздухе населённых пунктов ПДК составляет 0,01 мг/м³.

3. Рассчитайте максимально допустимое число молекул вещества **A** в воздухе рабочей зоны, если рабочая зона занимает объем 155 м³. Вычислите максимально допустимое число молекул **A** в 3,5 м³ атмосферного воздуха в населенном пункте.

Не меньшую опасность вещество **A** представляет и в виде растворов (ПДК = 0,07 мг/дм³). Однако опасны лишь свежеприготовленные растворы, т. к. со временем происходит «дезактивация» вещества **A** в результате его взаимодействия с одним из компонентов воздуха.

4. Вычислите концентрацию вещества **A** в моль/л в растворе с его ПДК, приняв плотность раствора равной 1,0 г/мл. Напишите уравнение реакции «дезактивации» вещества **A**.

III. Химический процесс

Для получения вещества **A** в промышленных масштабах используются различные способы организации процесса. В частности, сжигание простого вещества **X** в недостатке кислорода [реакция 1] приводит к образованию газа **B**, совместное нагревание которого с газообразным соединением **C** над различными катализаторами позволяет получить вещество **A** [2]. Известно, что элемент, образующий простое вещество **X**, образует множество других аллотропных модификаций, причем, как считают, их количество наибольшее среди аллотропов всех элементов.

5. Определите вещества **X**, **B** и **C**, если дополнительно известно, что молекула **C** четырехатомна и двухэлементна, а общее число протонов в ней равно 10. Приведите названия четырех аллотропных модификаций элемента, образующего вещество **X**. Напишите уравнения реакций [1] и [2].

IV. Катализ

Для ускорения реакции [2] в качестве катализаторов используют вещества **D** или **E**, представляющие собой оксиды металлов **Y** и **Z** соответственно. Известно, что оксид **D** содержит 12,12 масс. % кислорода, а металл **Y** является радиоактивным, из-за чего в промышленности все чаще используют оксид **E**.

6. Установите металл **Y** и формулу оксида **D**. Ответ подтвердите расчетом. Металл **Y** получил свое название в честь одного из богов скандинавской мифологии. Назовите его имя.

Соединение **E** представляет собой амфотерный оксид металла **Z**, часто использующийся в качестве носителя для металлических катализаторов. Известно, что при растворении активной формы оксида **E** в крепком растворе гидроксида натрия образуется комплексная соль, содержащая 22,88 масс. % элемента **Z**.

7. Установите металл **Z** и оксид **E**. Ответ подтвердите расчетом.

V. Твердые растворы, сплавы

Металл **Z** и сплавы на его основе активно используются как конструкционные материалы, а некоторые из сплавов находят и специальное применение. Так, например, сплав Декарда, содержащий еще 2 металла (**R**, 50 масс. % и **T**, 5 масс. %) используется в аналитической химии и электротехнике. Средняя молярная масса такого сплава составляет 39,6 г/моль, а при проведении качественного анализа образца этого сплава были получены следующие результаты:

Исследуемый объект	Реагент	Наблюдения
Исходный образец сплава	Избыток 30 % раствора NaOH	Сплав растворился не полностью, выделился бесцветный газ, раствор остался бесцветным [3] и [4] (раствор 1)
Не растворившийся остаток сплава	Избыток HNO_3 (конц)	Осадок растворился, выделился бурый газ и образовался голубоватый раствор [5] (раствор 2)
Раствор 1	Избыток CO_2 (газ)	Выпал белый осадок [6-8] (осадок 1)
Раствор 2	Избыток C (конц)	Образовался ярко-синий раствор [9] и [10]
Осадок 1	Избыток C (конц)	Часть осадка растворилась [11]

8. Определите металлы **R** и **T**. Ответ подтвердите расчетом. Напишите уравнения реакций [3-11].

Задание 3. «Кровь химии»

«Не опускай руки, ибо рискуешь сделать это за минуту до того, как произойдет чудо.»

А. Нотомб, «Серная кислота; Дневник Ласточки»



Эта задача посвящена академику Георгию Константиновичу Борескову (1907-1984) – выдающемуся советскому ученому в области катализа и химической технологии, который стал основателем и первым директором образованного в 1957 г. Института катализа СО РАН, а впоследствии – заведующим кафедрой катализа и адсорбции ФЕН НГУ. Разработанный им ванадиевый катализатор имел исключительную важность и применялся во время Великой Отечественной войны для получения серной кислоты – необходимого реагента для синтеза многих взрывчатых веществ.

Серную кислоту получают в несколько стадий. На первой стадии проводят сжигание (либо обжиг) серосодержащего соединения в избытке кислорода, получая бесцветный газ **A** с едким запахом. Далее вещество **A** вводят в реакцию каталитического окисления кислородом (реакция [1]) с образованием газообразного в этих условиях вещества **B**, которое содержит 40 % серы по массе. Следующим этапом выступает взаимодействие **B** с водой [2] посредством его пропускания в крепкую серную кислоту с образованием олеума. На заключительном этапе полученный олеум разбавляют водой с образованием коммерчески доступной 98 % серной кислоты.

1. Приведите собственные (тривиальные, не номенклатурные) названия веществ **A** и **B**. Напишите уравнения реакций [1], [2], реакции обжига FeS_2 [3], а также реакций сжигания S_8 [4] и H_2S [5] в избытке кислорода. Известно, что при обжиге 27,56 г FeS_2 образуется 18,37 г твердого красно-бурого остатка.

2. Что такое олеум? Почему вещество **B** растворяют в крепкой серной кислоте, а не в чистой воде?

3. Напишите уравнения реакций взаимодействия концентрированной серной кислоты с твердыми веществами: KI [6], KMnO_4 [7], PbO_2 [8], Fe [9]. Если для проведения реакции требуется нагревание, укажите это.

Ученый ум Г.К. Борескова сочетал талант исследователя и инженера. Ярким примером доведения научных идей до практической реализации является разработка ванадиевого серноокислотного катализатора «БАВ», на котором с конца 30-х годов прошлого столетия работали в СССР все контактные аппараты по окислению **A**. Довольно сложный состав этого катализатора можно представить в виде формулы $2\text{C} \cdot 3\text{D} \cdot 0,5\text{E} \cdot \text{F} \cdot \text{G} \cdot 2\text{H}$, где вещества **C** – **G** являются оксидами, а **H** – хлорид металла, образующего оксид **C**. Интересно, что в ряду оксидов **C**, **D**, **E**, **F**, **G** степень окисления элементов возрастает, увеличиваясь на единицу с каждым шагом. Некоторая полезная для решения задачи информация об оксидах **C** – **G** представлена в тексте ниже.

Оксид **C**: представляет собой белый порошок, окрашивающий пламя горелки в фиолетовый цвет. При стоянии на воздухе расплывается, поглощая влагу [10] и углекислый газ [11] с образованием поташа.

Оксид **D**: при добавлении этого белого порошка к раствору серной кислоты [12] образуется белый осадок, нерастворимый в кислотах и щелочах. Этот осадок окрашивает пламя горелки в цвет зеленого яблока.

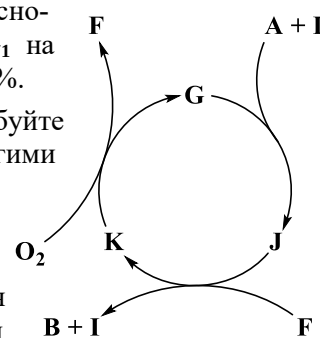
Оксид **E**: этот белый порошок не растворяется в разбавленных кислотах и щелочах, несмотря на то что считается амфотерным. Является основным компонентом глинозема, сапфира и многих других минералов.

Оксид **F**: а этот белый порошок является основным компонентом оконного стекла. Считается кислотным оксидом, но с водой не реагирует. Медленно растворяется в крепком растворе едкого натра [13].

Оксид **G**: играет главную каталитическую роль в реакции окисления **A**. Этот красно-оранжевый порошок образуется при прокаливании средней аммониевой соли G_1 на воздухе [14]. Массовое содержание металла в этой аммониевой соли G_1 равно 43,59 %.

4. Напишите формулы веществ **C** – **H**, G_1 и уравнения реакций [10] – [14]. Попробуйте расшифровать аббревиатуру «БАВ». Дополните ряд **C** – **G** тремя оксидами с другими степенями окисления элементов.

При проведении окисления **A** на упомянутом катализаторе протекает множество химических реакций, главные из которых можно представить в виде каталитического цикла, схема которого изображена справа. Вещество **I** образуется при взаимодействии веществ **C** и **B** в соотношении 1 : 2. Известно, что при



растворении **I** в воде образуется кислая соль. Соединение **J** относится к классу двойных солей и образуется в процессе двухэлектронного восстановления металла, входящего в состав **G**. Восстановителем в этом процессе является вещество **A**. При взаимодействии **K** с кислородом вещества **F** и **G** образуются в соотношении 2 к 1.

5. Напишите формулы веществ **I**, **J**, **K**, а также уравнения всех реакций (3 реакции), представленных в каталитическом цикле. На приведенной схеме цикла указаны все реагенты и продукты этих реакций.

Задание 4. «Фторорганическая химия»

Основателем и первым директором Новосибирского института органической химии СО РАН был выдающийся исследователь Николай Николаевич Ворожцов-младший (1907–1979). Он сделал большой вклад в изучение природных ароматических, гетероциклических и элементоорганических соединений. С его именем также тесно связано развитие химической науки и промышленности страны, и в особенности Сибири, где им была создана одна из наиболее крупных научных школ, в которой выросли многие большие ученые.



В поздний период своей научной деятельности Н. Н. Ворожцов-младший занимался исследованием фторорганических (содержащих связи углерод-фтор) соединений. Соединения, относящиеся к этому классу, широко используются в медицине (как лекарства и в составе кровезаменителей) и сельском хозяйстве (в качестве пестицидов).

1. Химическая связь между атомами фтора и углерода очень прочна. Рассчитайте среднюю энергию связи C–F, зная, что при сгорании 4,0 г метана в избытке фтора выделяется 488 кДж тепла, напишите термохимическое уравнение реакции, зная, что все вещества газообразные. Средние энергии связей $E_{св}(\text{C–H}) = 416$ кДж/моль, $E_{св}(\text{F–F}) = 155$ кДж/моль, $E_{св}(\text{H–F}) = 566$ кДж/моль.

Направление «химия фторорганических соединений» зародилось в конце XIX века, вскоре после получения молекулярного фтора путём электролиза раствора гидрофторида калия во фтороводороде (реакция [1]). Первые синтетические фторорганические соединения были получены бельгийским химиком Фредериком Ж. Э. Свартсом в 1892 г.; действием трифторида сурьмы на тетрахлоруглерод [2] им было получено вещество **1** (массовая доля углерода около 10%), использовавшееся в качестве хладагента вплоть до 1989 г.

2. Напишите уравнения реакций [1] и [2], установите состав вещества **1**. Объясните, с какой целью к плавленой кислоте добавляют гидрофторид калия перед проведением реакции [1].

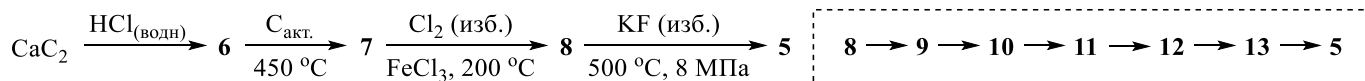
В 1938 г. исследователь корпорации DuPont Рой Дж. Планкетт случайно совершил открытие, позже признанное фторорганические соединения «в народ». При изучении газообразного вещества **2**, запаянного в стальной сосуд, он обнаружил, что при нагревании оно превращается [3] в белую воскообразную массу, состоящую из полимера **3**. С 1948 г. началось массовое производство кухонной утвари, покрытой тонкой плёнкой вещества **3** (эта плёнка предотвращала подгорание еды в процессе её приготовления). В промежуток с 1938 по 1945 г. полимер **3** и его аналоги использовались в качестве смазочных веществ в установках по изотопному обогащению урана в США (в связи с особой государственной важностью проекта, названного Манхэттенским, информация о получении вещества **3** и его мирном применении была засекречена).

Лабораторный метод получения вещества **2** заключается в термическом разложении соли **4**, в ходе которого образуются фторид натрия и эквимольная смесь двух газов (плотность смеси 0.72 по веществу **2**) [4]. Масса образующегося фторида натрия составляет 22.58 % от начальной массы соли **4**.

3. Учитывая, что **4** является солью одноосновной карбоновой кислоты, установите молекулярные формулы веществ **2** и **4**. Изобразите структурные формулы веществ **2–4**. Напишите уравнения реакций [3] и [4].

Синтез вещества **1** был осуществлён Н. Н. Ворожцовым-младшим с соавторами в начале 1960-х годов по реакции $8 \rightarrow 1$. Эта реакция, а также схема получения **8** из карбида кальция приведены на схеме ниже.

Всё это время вне досягаемости химиков были фторорганические ароматические соединения. Наконец, в начале 1960-х годов Н. Н. Ворожцовым-младшим был разработан оригинальный метод получения ароматических фторсодержащих соединений путем обмена атомов хлора на фтор действием фторидов щелочных металлов. Этот способ позволил эффективно получать такие перспективные и ранее малодоступные соединения, как гексафторбензол (**5**) и октафторнафталин, тетрафторфталевые кислоты. Схема синтеза вещества **5** приведена на схеме ниже.



4. Изобразите структурные формулы веществ **5 – 8**.

Реакция $8 \rightarrow 5$ протекает через последовательное образование промежуточных продуктов **9 – 13**, в ряду которых возрастает массовая доля фтора.

5. Изобразите структурные формулы веществ **9 – 13**. Имейте в виду, что в молекуле **11** все атомы фтора эквивалентны.