

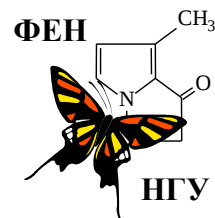


63-я Всесибирская открытая олимпиада школьников

Отборочный этап 2024-2025 уч. года

Задания по химии

11 класс



«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 быстрейшего 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 СССР издал Постановление об организации Новосибирского государственного университета (НСГУ), распахнувшего свои двери для абитуриентов в 1959 г.



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. Замараев, 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.



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 кри-

сталлы вещества **A**, над которым затем пропускают сернистый газ при небольшом нагревании [2], получая хлористый тионил и бесцветную жидкость **B**. На заключительной стадии синтеза взаимодействием вещества **B** с *n*-бутанолом в присутствии триэтиламина [3] получают ТБФ.

2. Напишите уравнения реакций [1] – [3] и названия веществ **A**, **B**. Изобразите структурные формулы всех 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:

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

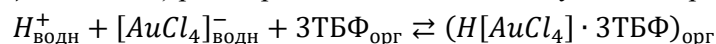
где D – коэффициент распределения, R – степень извлечения, $C_{X, \text{фаза}}$ – молярная концентрация элемента X в соответствующей фазе, $n_{X, \text{водн}}^0$ – количество моль элемента в водной фазе до проведения экстракции.

3. Выведите выражение ($R = \dots$), связывающее степень извлечения « R » *только* с коэффициентом распределения « D » и отношением объёмов фаз « $г$ » 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 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, содержащего в качестве высаливателя 4,6 М NaNO_3 , равным объёмом 1 М раствора α -амилпиридин-*N*-оксида в хлороформе в органической фазе извлекают ??,??? % урана, что соответствует значению коэффициента распределения 392.

4. Изобразите структурную формулу α -амилпиридин-*N*-оксида. Что такое высаливатель и какова его роль в процессе экстракции? Рассчитайте степень извлечения урана (??,??? %) в органическую фазу.

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 ($\text{C}(\text{HCl}) = 1$ 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 $\text{H}[\text{FeCl}_4] \cdot 2\text{ТБФ}$. 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 ($\text{C}(\text{HCl}) = 1$ моль/л), полученного из черногого золота с массовым содержанием примесного железа 5 %. В ходе экстракции используется равный водному раствору объём 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.

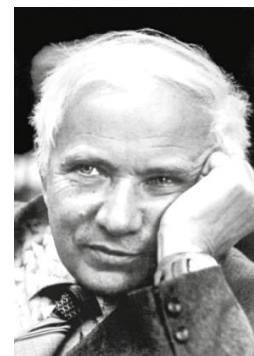
7. Какое максимальное массовое содержание железа в черновом золоте позволило бы получить золото 99,99 % чистоты уже после однократной экстракции?

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, диссоциация

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 «деактивация» 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 «деактивации» вещества **A**.
5. Порцию вещества **A** объёмом 2 мл растворили в 100 мл воды. Рассчитайте молярную концентрацию **A** в полученном растворе, если плотность чистого **A** при н. у. составляет 0,69 г/см³. Чему равен водородный показатель (рН) данного раствора? Константа диссоциации **A** равна $1,32 \cdot 10^{-9}$. Как изменится молярная концентрация раствора, если к нему добавить 50 г 0,5 %-го раствора вещества **A**? Плотность водных растворов **A** принять равной 1 г/мл.

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 **Y**, совместное нагревание которого с газообразным соединением **Z** 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.

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

Известно, что вещество **Y** также является очень токсичным, причем механизм действия молекул **Y** на человеческий организм аналогичен механизму действия вещества **A**. Однако, в отличие от **Y**, молекулы **A** могут существовать в двух формах, называемых таутомерными, причем одна из них (**A**₁, 99,5 % при н. у.) не опасна для нашего организма, вторая (**A**₂, 0,5 %) – смертельна. Данные формы нельзя отделить друг от друга, они всегда находятся в равновесии.

7. Изобразите структурные формулы молекул **A**₁, **A**₂ и **B**. Отметьте, какая из таутомерных структур относится к ядовитой, а какая – к безопасной форме. Вычислите константу равновесия для процесса таутомеризации формы **A**₂ ($A_2 \rightleftharpoons A_1$). Объясните механизм действия молекул **A** и **Y** на организм.

Соединение **B** образуется при взаимодействии вещества **A** и гидроксида калия [3] и проявляет свойства восстановителя. Так, под действием серы легко образуется вещество **C** [4], которое является гораздо менее

токсичным для человека. Из вещества **C** можно получить соединение **D** [5], водный раствор которого ранее использовали для имитации крови в кинематографе. Известно, что содержание серы в соединении **D** 41,74 %.

Помимо этого, вещество **B** легко вступает в реакции с солями переходных металлов, образуя координационные соединения. Так, при взаимодействии **B** с хлоридом железа(II) получается комплексная соль **E** [6], используемая в промышленности в качестве добавки, препятствующей слеживанию и комкованию порошков. В реакции **E** с хлоридом железа(III) образуется ярко-синий осадок **F** [7], содержащий 12,70 % калия. Взаимодействие **B** с раствором нитрата серебра приводит к образованию хорошо растворимой в воде комплексной соли **G** [8], реакция которой с цинковым порошком приводит к образованию металлического серебра [9]. Последовательность реакций [8, 9] издавна используют в промышленности для извлечения серебра и золота из горных пород.

Описанные в условии этой задачи превращения [1-9] показаны на приведенной справа схеме.

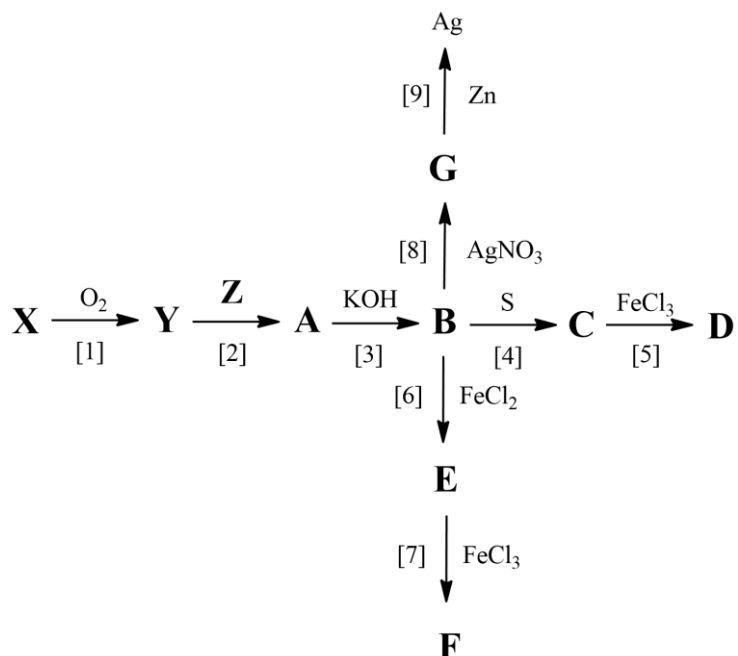
8. Установите формулы веществ **B – G**. напишите уравнения реакций [3 – 9]. Назовите вещества **B**, **C**, **E** и **F** по химической номенклатуре, а для веществ **E** и **F** укажите и их тривиальные названия.

Для справки:

Диссоциация слабой одноосновной кислоты описывается уравнением: $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$.

Константа диссоциации: $K_a(HA) = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{\alpha^2 C_{HA}}{1-\alpha}$, где α – степень диссоциации.

Водородный показатель (pH): $pH = -\lg[H^+]$.



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**. 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.

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 серноокислительного катализатора «БАН», 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 $2C \cdot 3D \cdot 0,5E \cdot F \cdot G \cdot 2H$, 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 в ряду. Некоторая полезная для решения задачи информация об оксидах **C – G** представлена в тексте ниже.

Оксид **С**: 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 **Д**: 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.

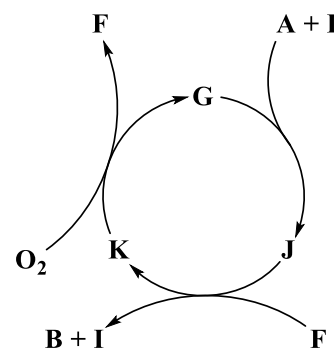
Оксид **Е**: этот белый порошок не растворяется в разбавленных кислотах и щелочах, несмотря на то что считается амфотерным. Является основным компонентом глинозема, сапфира и многих других минералов.

Оксид **Ф**: 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 **Г**: играет главную каталитическую роль в реакции окисления вещества **А**. Этот красно-оранжевый порошок образуется при прокаливании некоторой аммониевой соли на открытом воздухе [14].

4. Напишите формулы веществ **С – Н** и уравнения реакций [10] – [14]. Попробуйте расшифровать аббревиатуру «БАВ». Дополните ряд **С – Г** тремя оксидами с другими степенями окисления элементов.

При проведении окисления **А** на упомянутом катализаторе протекает множество химических реакций, главные из которых можно представить в виде каталитического цикла, схема которого изображена справа. Вещество **І** образуется при взаимодействии **С** с избытком **В**. Известно, что при растворении **І** в воде образуется кислая соль. Соединение **Ј** относится к классу двойных солей и образуется в процессе двухэлектронного восстановления металла, входящего в состав **Г**. Восстановителем в этом процессе является вещество **А**. При взаимодействии **К** с кислородом вещества **Г** и **К** образуются в соотношении 2 к 1.



5. Напишите формулы веществ **І, Ј, К**. Что такое каталитический цикл?

Скорость r реакции [1], протекающей на ванадиевом катализаторе, описывается уравнением Борескова-Иванова: $r = k p_{O_2} \cdot \frac{p_A}{p_A + \Psi p_B} \cdot \left[1 - \frac{1}{K_p} \cdot \frac{p_B^2}{p_A^2 p_{O_2}} \right]$,

где Ψ – эмпирический параметр, не зависящий от температуры, k – константа скорости реакции, K_p – константа равновесия реакции, p_A, p_{O_2}, p_B – парциальные давления газов **А, О₂, В**.

Для проведения реакции [1] в реактор ввели смесь, состоящую только из **А** и кислорода.

6. Используя уравнение Борескова-Иванова, запишите уравнение для скорости r_0 и определите кинетические порядки по реагентам в начальный момент времени $t = 0$.

Задание 4. «Фторорганическая химия»

Основателем и первым директором Новосибирского института органической химии СО РАН был выдающийся исследователь Николай Николаевич Ворожцов-младший (1907–1979). Он внес большой вклад в изучение природных ароматических, гетероциклических и элементоорганических соединений. Н.Н. Ворожцов принимал самое непосредственное участие и в создании Новосибирского государственного университета, где был организатором и первым заведующим кафедрой органической химии ФЕН. С его именем также тесно связано развитие химической науки и промышленности страны, и в особенности Сибири, где им была создана одна из крупнейших научных школ, в которой выросли многие большие ученые. Среди его учеников академики и члены-корреспонденты РАН, более 60 докторов и кандидатов наук. Созданная школа сегодня не только развивает фундаментальные исследования в области химии ароматических и гетероциклических соединений, химии возобновляемого растительного сырья, но и решает крупные прикладные проблемы.

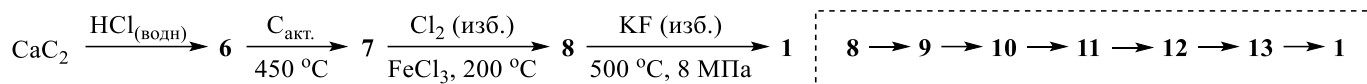


В поздний период своей научной деятельности Н. Н. Ворожцов-младший занимался исследованием фторорганических, в частности, ароматических соединений. Им был разработан оригинальный метод получения ароматических фторсодержащих соединений путем обмена атомов хлора на фтор действием фторидов щелочных металлов. Этот способ позволил эффективно получать такие перспективные и ранее малодоступные соединения, как гексафторбензол (1), октафторнафталин (2) и тетрафторфталевые кислоты (3 – 5).

1. Изобразите структурные формулы упомянутых в тексте веществ 1 – 5. Вещества 3 – 5 являются изомерами положения.

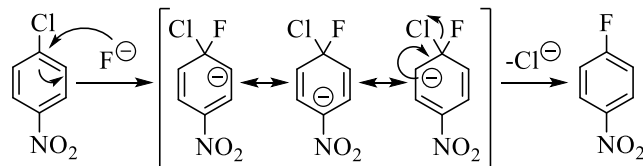
2. Химическая связь между атомами фтора и углерода очень прочна. Рассчитайте среднюю энергию связи C–F, если известно, что при сгорании 4,0 г метана в избытке фтора выделяется 488 кДж тепла. Напишите термохимическое уравнение этой реакции, зная, что все вещества газообразные. Средние энергии связей составляют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

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



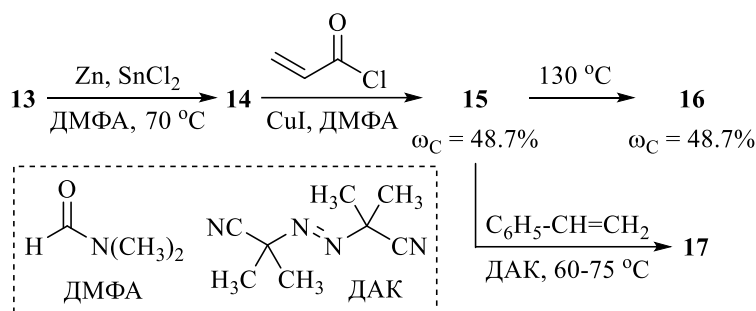
3. Изобразите структурные формулы веществ **6** – **8**.

Реакция **8** → **1** протекает по механизму нуклеофильного ароматического замещения ($\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$) с последовательным образованием промежуточных продуктов **9** – **13**, в ряду которых возрастает массовая доля фтора. Механизм реакции $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ на примере взаимодействия 4-нитрохлорбензола со фторид-ионом приведён справа.



4. Используя сведения о механизме, изобразите структурные формулы веществ **9** – **13**. Имейте в виду, что в молекуле **11** все атомы фтора эквивалентны.

Исследование фторорганических соединений в НИОХ СО РАН продолжается и в настоящее время. В 2023 году сотрудники лаборатории галогидных соединений опубликовали статью, посвящённую синтезу вещества **15** и изучению его способности к ди- и сополимеризации. Эти превращения отражены на схеме ниже.



5. Изобразите структурные формулы веществ **14** – **17**. Вещество **14** относится к классу цинкорганических соединений. В структуре вещества **16** содержатся три шестичленных цикла, в одном из которых содержится один атом кислорода; для **17** достаточно изобразить структурные формулы мономерных звеньев.