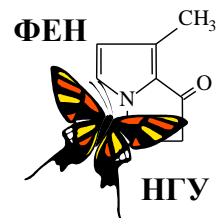




60-я Всесибирская открытая олимпиада школьников
Первый отборочный этап 2021-2022 уч. года
Задания по химии
11 класс



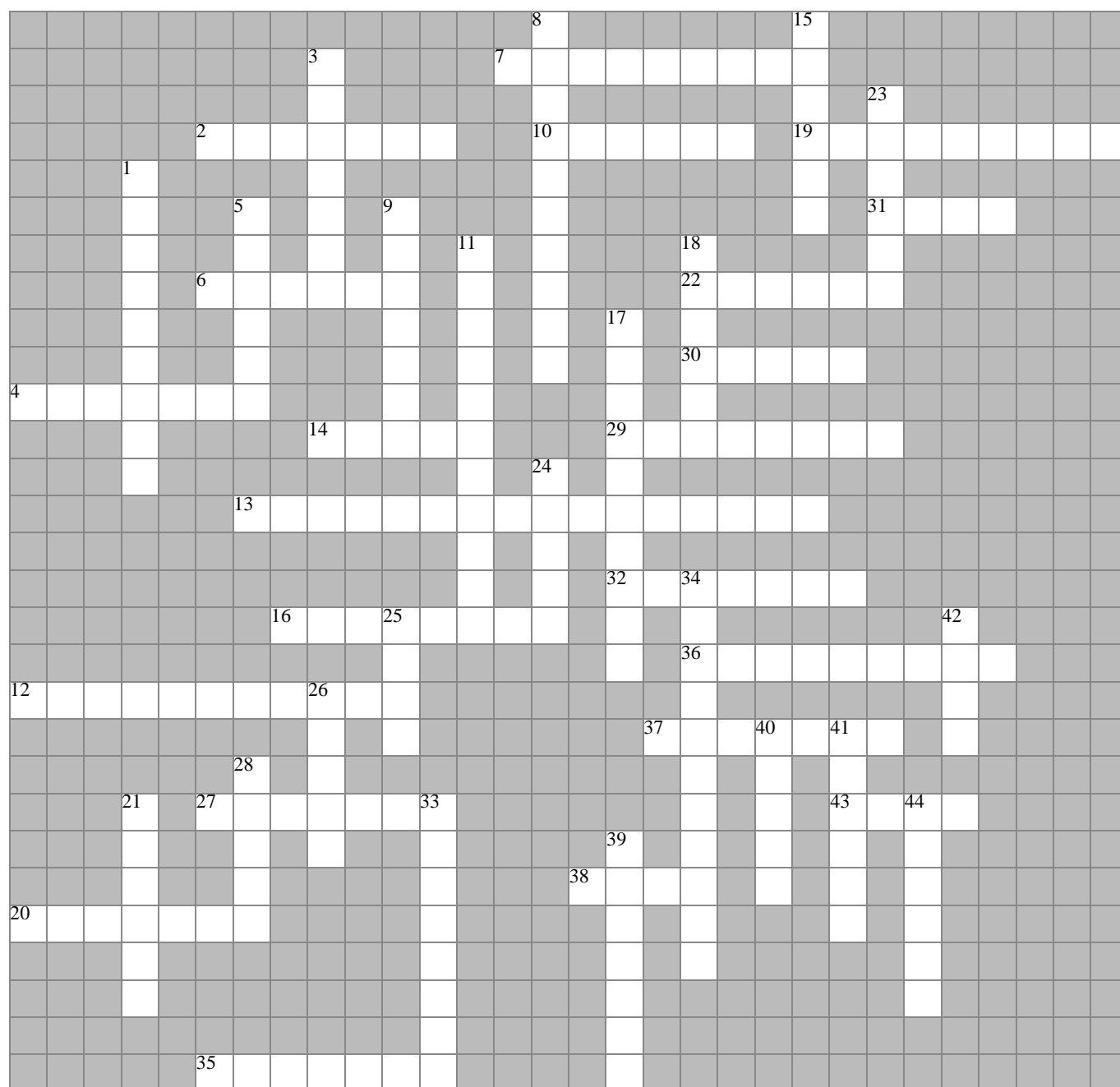
Указом Президента РФ № 812 от 25.12.2020 текущий 2021 год был объявлен Годом науки и технологий. Одной из главных целей этого решения является привлечение талантливой молодежи именно в эту сферу деятельности. Методическая комиссия ВООШ по химии надеется на то, что наша олимпиада будет способствовать развитию Вашего интереса к нашей волшебной науке и посвящает предлагаемый Вам комплект заданий Году науки и технологий.



Задание 1. «Химическая лаборатория».

*«Один опыт я ставлю выше, чем тысячу мнений,
рождённых только воображением.»*

М.В. Ломоносов



Прежде, чем получить широкое промышленное применение, любая химическая технология проходит многократные испытания в лаборатории – специальным образом оборудованном помещении, приспособленном для научных опытов и исследований. В предлагаемом Вашему вниманию кроссворде зашифрованы названия специальной посуды, приборов и оборудования, которые Вы можете встретить в большинстве химических лабораторий.

1. Используя подсказки, разгадайте кроссворд. Ответы перепишите на лист с Вашими решениями в формате «номер – слово».

2. Из получившегося у Вас списка выберите названия той лабораторной посуды, которая может быть (и действительно бывает) изготовлена из фарфора.

1. Сосуд для измерения плотности веществ, имеющий специальную форму и точно известную вместимость. 2. Устройство, используемое для автоматического отбора нужного объема жидкости. 3. Небольшое приспособление для работы с твердыми веществами: пересыпания, соскабливания, перемешивания и т.п. Представляет собой стержень с расплюснутым, иногда изогнутым концом/концами. 4. Устройство для нагрева реакционного сосуда открытым газовым пламенем. 5. Электрический прибор с плоской горизонтальной нагревательной поверхностью. 6. Устройство, предназначенное для отделения осадка от раствора. Довольно часто химики делают его сами из специальных видов бумаги. 7. Прибор для поддержания постоянной температуры проведения процесса. 8. Устройство, использующее центробежную силу для разделения газов, жидкостей, сыпучих твердых тел разной плотности, отделения осадка от вязкого раствора и т.п. 9. Приспособление, предназначенное для наливания жидкостей в сосуд с узким горлом. 10. Ёмкость для нагрева, высушивания, обжига или плавления различных материалов. 11. Приспособление, необходимое для разделения смеси жидкостей при фракционной перегонке. Представляет собой специальную насадку на перегонную колбу, обеспечивающую обогащение пара низкокипящим компонентом. 12. Устройство для конденсации паров жидкости при ее перегонке или длительном кипячении. 13. Устройство, предназначенное для нагрева веществ или их смесей, помещенных в круглодонные сосуды из п. 30. 14. Полая гибкая трубка, предназначенная для транспортировки газообразных и жидких веществ. 15. Приспособление для закрепления лабораторной посуды при сборе установки. Состоит из тяжелого основания и вертикально закрепляемого на нем стержня. 16. Небольшой сосуд цилиндрической формы, имеющий полукруглое (чаще всего), либо коническое или плоское дно. Используется для проведения некоторых химических реакций с малыми объемами веществ. 17. Пластиковый сосуд, в крышку которого встроена трубка с носиком. Используется для споласкивания химической посуды или доливания небольшого количества жидкости. 18. Цилиндрический сосуд с плоским дном и оттянутым носиком. Высота сосуда примерно в 1,4 (низкий) или 1,8 (высокий) раза больше, чем диаметр. 19. Устройство для измерения и контроля температуры проведения процесса. 20. Трубка с делениями, снабженная краником или кусочком шланга со стеклянным шариком и носиком; позволяет очень точно определять объем добавляемой жидкости. 21. Сокращенное название высокотемпературной печи, внутри которой установлена специальная изолирующая оболочка, как правило, огнеупорная. 22. Полое изделие цилиндрической формы. Бывает прямая, изогнутая, U-образная, хлоркальциевая. 23. Предмет, посредством которого обеспечивается изоляция содержимого узкогорлого сосуда от окружающей среды. 24. Приспособление, предназначенное для набора жидкости в пипетку. Изготавливается из резины, латекса или силикона. 25. Небольшой сосуд с притертой пробкой; используется для взвешивания или хранения небольших количеств вещества. 26. Устройство для откачивания воздуха и создания пониженного давления. 27. Специальный стержень с закругленными концами, предназначенный для ручного перемешивания реакционной смеси. 28. Ёмкость для выпаривания жидкостей (как правило, до сухого остатка). 29. Мерные сосуды конической формы с носиком, расширяющиеся вверх. На их наружной поверхности нанесены деления в мл. 30. Эти сосуды бывают круглодонными, плоскодонными и коническими. 31. Приспособление, предназначенное для нагревания сосудов с реакционными смесями или упаривания растворов. Бывает водяным, масляным и даже песчаным. 32. Узкая и длинная, открытая сверху ёмкость, в которую помещают вещества при проведении синтезов в кварцевой трубке. 33. Устройство для измерения плотности жидкостей, принцип работы которого основан на законе Архимеда. Обычно представляет собой поплавков, в верхней, узкой части которого находится шкала, проградуированная в значениях плотности раствора. 34. Прибор, с помощью которого в лаборатории получают чистую воду. 35. Мерный сосуд, представляющий собой высокий узкий стакан с делениями, закрепленный на неподвижном либо съемном основании. 36. Устройство для на-

грева реакционной смеси с помощью горящего этанола. 37. Мерный или дозирующий сосуд, представляющий собой трубку (либо ёмкость с трубкой) с оттянутым носиком. 38. Твердый предмет продолговатой формы, которым воздействуют на растираемый или размалываемый продукт, помещенный в сосуд из п. 44. 39. Механическое устройство для создания и поддержания однородности смеси. 40. Устройство, предназначенное для удаления механических загрязнений с внутренних стенок узкогорлых сосудов (бутылей, пробирок и т.п.). 41. Сосуд плоской формы, предназначенный для химической обработки плоских предметов (например, фотопластинок, фотобумаг). В современных лабораториях так называют сосуды для оптического исследования жидкости. 42. Это лабораторное оборудование бывает сушильным и вытяжным. 43. Прибор для определения массы тел. 44. Емкость для ручного измельчения небольших порций твердых веществ с помощью предмета из п. 38.

Задание 2. «Такой простой, но очень важный X».

Бинарное (двухэлементное) вещество **X** стабильно входит в тройку лидеров продуктов современной химической промышленности по масштабам производства и потребления. Ежегодное мировое производство этого вещества превышает 180 млн. тонн. Являясь газом при комнатной температуре (20°C) и атмосферном давлении, вещество **X** легко переходит при этой температуре в жидкое состояние при повышении давления до 8,5 атм. С другой стороны, можно легко получить жидкий **X** и при атмосферном давлении, если понизить температуру заметно ниже комнатной. При $p = 8,5$ атм. и $t = 20^\circ\text{C}$ плотность газа **X** составляет $6,010 \text{ кг/м}^3$, жидкого **X** 610 г/л; при атмосферном давлении и температуре кипения плотность газа **X** $0,864 \text{ кг/м}^3$, жидкого **X** 682 г/л. Критическая температура для вещества **X** составляет $132,25^\circ\text{C}$, теплота его образования 46 кДж/моль. **X** выделяется среди газов своей огромной растворимостью в воде: при н.у. 1 мл воды способен растворить 1170 мл этого газа. Плотность такого раствора составляет $0,850 \text{ г/см}^3$.

1. Во сколько раз изменяется объем вещества **X** при его переходе из газообразного в жидкое состояние в описанных равновесных условиях: а) $p = 8,5$ атм. и $t = 20^\circ\text{C}$; б) $p = 1$ атм., $t = t$ кипения. Объясните, почему величины отношений, полученные Вами в пунктах а) и б), довольно сильно различаются.

2. Воспользовавшись численными данными, приведенными в условии задачи, вычислите молекулярную массу газа **X** и температуру его кипения при атмосферном давлении. Поясните физический смысл понятия «критическая температура» для вещества **X**.

3. Рассчитайте молярную концентрацию газа **X** в его насыщенном при н.у. водном растворе.

Первый в мире завод по производству газа **X** был построен немецкой компанией BASF в 1913 г. Завод мощностью 30 тонн **X** в день использовал технологию, основывающуюся на каталитическом взаимодействии простых газообразных веществ **A** и **B** [реакция 1]. Газ **B** получали путем разложения воды под действием электрического тока (электролиза) [2].

4. Назовите вещества **X**, **A** и **B**, напишите их химические формулы и уравнения реакций [1] – [2]. Укажите условия проведения этих реакций. Процесс [1] имеет собственное название, данное ему в честь двух известных немецких химиков. Попробуйте вспомнить это название.

5. Как в настоящее время получают вещество **A** в промышленности? А как в лаборатории обычно получают вещества **X** и **A**? Приведите по одному примеру, по мере возможности сопроводив их уравнениями реакций.

Водощелочной электролиз потребляет очень много электроэнергии: 8 кВт*ч на каждый кг разложившейся воды. Современное производство **X** использует ту же схему синтеза, но применяет другой источник газа **B**, а также сильно отличается от процесса вековой давности по эффективности катализа и масштабам. Многие современные заводы имеют мощности от 1650 т в день и более.

6. Вычислите часовые траты (руб./час) современного российского завода мощностью 1650 т **X** в день, которые приходились бы только на электролиз воды, если бы он работал по технологии 1913 года. Среднюю стоимость одного кВт*ч электроэнергии в России примите равной 3,52 руб. Какую часть от этих затрат можно было бы компенсировать, если бы всю энергию, выделяющуюся в реакции [1] удалось перевести в электрическую ($1 \text{ кВт*ч} = 3,6 \text{ МДж}$)?

Работа современных заводов по производству **X** основана на получении газа **B** из бинарного газа **C** и требует тщательно сбалансированной последовательности реакции. Газ **C** выделяют из природ-

ного газа, в котором он является основным компонентом, подвергают десульфированию (удаление соединений серы), сжимают до 30 атм. и вводят во взаимодействие с водяным паром на никелевом катализаторе при 750°C. В результате частичного протекания реакций паровой конверсии газа **C** [3], [4] в газовой фазе появляются газы **D** и **E** соответственно. После этого в полученную газовую смесь (назовем ее смесь **1**) с помощью компрессора вдувают определенное количество воздуха для достижения необходимого соотношения газов **A** : **B**, и весь активный компонент воздуха реагирует с частью газа **B** [5], нагревая полученную смесь газов **2** до 1100°C. Смесь **2** снова пропускают над никелевым катализатором, в результате чего удаётся снизить концентрацию исходного газа **C** практически до нуля, а выходящую смесь газов **3** затем охлаждают.

Основную долю газа **D** из смеси **3** удаляют при ее пропускании над металл-оксидными катализаторами на основе CuO (при $t = 200-250^\circ\text{C}$) или Fe₂O₃ (при $t = 350-550^\circ\text{C}$). В ходе т. н. реакции водно-газового сдвига (WGSР) газ **D** реагирует с водой и получается дополнительное количество газа **B** [6], причем в этой реакции плотность газовой смеси не меняется. Однако таким способом не удаётся полностью избавиться от газа **D**, поэтому полученную после реакции [6] газовую смесь **4** дополнительно подвергают превращению на никелевом катализаторе при 325°C. Остатки газа **D** при этом превращаются в газ **C** [7]. Образовавшуюся газовую смесь **5** пропускают через водный раствор K₂CO₃ для полного удаления газа **E** [8]. Конечная газовая смесь **6** состоит из нужных для проведения процесса [1] газов в требуемом соотношении и содержит около 1 % примеси одного из газов, образовавшихся в ходе реакций [3] - [7].

7. Напишите формулы и названия газов **C** – **E**, уравнения реакций [3] – [8].

8. Каковы основные причины крайней необходимости десульфирования газа **C** перед началом процесса и избавления газовой смеси **6** даже от следовых количеств газа **D**? Расшифруйте английскую аббревиатуру WGSР.

9. Укажите качественные составы газовых смесей **1** – **6** (формулы веществ) без учета водяного пара.

Для получения конечного продукта **X** полученную газовую смесь **6** приводят к необходимым условиям и проводят взаимодействие в соответствии с уравнением реакции [1]. После проведения процесса смесь охлаждают до перехода вещества **X** в жидкую фазу и отделяют его от не прореагировавшей смеси (первый цикл). К освобожденной от **X** смеси исходных газов добавляют дополнительное количество смеси **6** до достижения необходимого давления и проводят следующий цикл реакции [1].

10. Константа равновесия реакции [1] в выбранных условиях оказалась равна 1: $K_\chi = \frac{\chi(\text{X})^2}{\chi(\text{B})^3\chi(\text{A})} = 1$, где χ - мольная доля соответствующего вещества в условиях равновесия. Рассчитайте выход вещества **X** за один цикл реакции [1] в % от теоретического. Вычислите, сколько циклов реакции [1] необходимо провести для более чем 99 %-го превращения исходно взятого вещества **A**?

Задание 3. «Aqua fortis».

Кислота **A** была известна алхимикам еще в средние века. В 12 веке приготовление кислоты **A** было описано в трактате «De Inventioni Veritatis»: её получали перегонкой смеси, состоящей из 1 г медного купороса, 1,5 г её натриевой соли и 0,25 г алюмокалиевых квасцов (KAl(SO₄)₂*12H₂O). В 13 веке Альберт Великий описал другой способ приготовления **A**. Он получил её путем нагревания одной из солей кислоты **A** и глины и назвал её «eau forte» (аква фортис). Несколько веков спустя, в 1776 году, Лавуазье показал, что **A** содержит кислород. Кавендиш в 1785 году смог произвести её с помощью электрического разряда во влажном воздухе, доказав, что **A** содержит еще один дополнительный элемент **X**. Только в 1816 г. Гей-Люссак и Бертолле определили полный состав этой важной для промышленности кислоты. **A** смешивается с водой в любых соотношениях, ее раствор бесцветен, но со временем приобретает желтый оттенок из-за частичного разложения [реакция 1]. Коммерчески доступная концентрированная кислота обычно имеет концентрацию 68% по массе ($d_{20} = 1,41 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{кип}} = 120,7^\circ\text{C}$), а при повышении концентрации более 86% она становится «дымящей». Кислота **A** легко может реагировать с образованием солей с оксидами (CuO [2]), гидроксидами (NaOH [3]), карбонатами (Na₂CO₃ [4]) металлов. Известны также ортосоли, одна из которых может быть получена при нагревании натриевой соли **A** с оксидом натрия [5]. При добавлении воды к ортосолям происходит их мгновенный гидролиз [6]. Концентрированная кислота **A** является сильнейшим окислителем, она легко растворяет не только



такой активный металл, как цинк [7], но даже медь [8] и серебро [9]. Она может также реагировать и с неметаллами (сера [10], углерод [11], йод [12]), а также со сложными веществами (сульфид железа(II) [13], иодид калия [14]). Её смесь с избытком концентрированной соляной кислоты растворяет такие инертные и благородные металлы, как золото [15] и платина [16].

1. Назовите элемент **X**. Установите молекулярную формулу кислоты **A**, изобразите её структурную формулу, укажите степень окисления и валентность элемента **X**. Определите геометрию аниона, который образуется при диссоциации кислоты **A** в воде. Напишите уравнения реакций [1-16], описывающих свойства кислоты **A** и её смеси с соляной кислотой. Как называется смесь концентрированных **A** и соляной кислот? А какое название имеет смесь концентрированных **A** и серной кислот, для каких целей она используется?

2. Какое основное применение (~80% от общего количества) в химической промышленности нашла кислота **A**? Оставшиеся 20% использования **A** приходится на получение органических веществ: нитробензол, динитротолуолы, адипиновая кислота, нитрохлорбензолы и т.д. Изобразите структурные формулы этих 4 типов веществ. Кратко опишите несколько основных областей их применения.

3. Какую максимальную массу вещества **A** в граммах можно было получить по методике из «De Inventioni Veritatis», если выход кислоты не превышал 70%?

4. Предположите, почему коммерчески доступной является кислота с концентрацией всего 68%, хотя получение раствора с большей концентрацией тоже вполне возможно, например, по реакции [17]. В растворе дымящей **A** (ближе к концентрации ~ 100%) образуется ион [18], не содержащийся в её водном растворе. Возможно даже получить и выделить соли этого иона с сильными кислотами. Как он называется? Напишите уравнения реакций [17-18].

5. Какое тривиальное название имеют соли этой кислоты? Для каких целей они используются (назовите 2 области применения)? Напишите уравнения реакций термического разложения солей **A** с катионами Cu(II) [19], Na [20], Ag [21], Fe(II) [22], Li [23], Mn(II) [24], NH₄⁺ [25].

Промышленный способ получения **A** был разработан Глаубером в 1698 г. и использовался веками. Он состоял в отгонке **A** в процессе нагревания смеси калиевой соли этой кислоты и концентрированной серной кислоты. Метод получения **A** из компонентов воздуха был разработан в США лишь в 1902 г., промышленное производство было начато в 1905 г. Для этого осуществляли пропускание воздуха через высокотемпературную электрическую дугу [26]. Полученный оксид окисляли кислородом воздуха [27], а потом абсорбировали водой в присутствии воздуха с получением разбавленной кислоты **A** [28]. Несмотря на существенные недостатки такого промышленного метода, заводы просуществовали до 1932 г. и были закрыты лишь в связи с разработкой более эффективных методов фиксации газа **X**₂. В частности, для одного из них использовался карбид кальция, который при температуре ~1000°C мог реагировать с **X**₂, давая бесцветный порошок [29]. При нагревании этого порошка в воде образуется газ с характерным резким запахом [30], а при медленном гидролизе же этого вещества в присутствии углекислого газа образуется вещество, которое можно отнести к органическим [31].

6. Напишите уравнения реакций [26-31]. Назовите два основных недостатка получения вещества **A** с использованием электрической дуги.

7. Кислота **A** относится к списку самых сильных кислот. Степень диссоциации её 0,1 М раствора составляет 93% (25°C). Рассчитайте pH (-lg[H⁺]) 0,1 М раствора **A**.

Задание 4. «Такие разные частицы».

Свободные радикалы – частицы, содержащие неспаренные электроны. Среди них есть крайне неустойчивые реакционноспособные частицы, которые существуют в свободном состоянии («живут») очень короткое время. В тоже время есть радикалы настолько устойчивые, что вещества, состоящие из этих частиц, могут годами храниться в стандартных условиях. Некоторые радикалы могут соединяться попарно, образуя димерные молекулы, не содержащие неспаренных электронов. Одним из таких примеров является диоксид азота. При повышенной температуре он представляет собой красно-бурый газ, содержащий отдельные радикалы, которые при охлаждении димеризуются, а газ превращается в бесцветную жидкость. В органической химии также есть радикалы, способные димеризоваться и распадаться. Вещества, способные к генерации свободных радикалов, имеют широкое применение в промышленности, например, в качестве инициаторов полимеризации.

Большое количество разнообразных реакций протекает через образование промежуточных радикалов. Одним из самых известных радикальных процессов является галогенирование алканов. Этим способом в промышленности получают много различных галогенированных продуктов. Однако радикальное галогенирование протекает не очень селективно. Так, если нагреть эквимолярную смесь метана с хлором, то вместо одного целевого продукта образуется сложная смесь, состоящая из исходного метана и четырех хлорпроизводных **1-4**.

1. Приведите молекулярные формулы хлорпроизводных **1-4**.

2. Механизмы радикальных реакций довольно хорошо изучены. Первой стадией механизма радикального замещения является этап инициирования цепи. На примере реакции хлорирования метана приведите уравнение реакции инициирования [*реакция 1*] и укажите два внешних условия, в которых реакция хлорирования может иницироваться.

3. Второй стадией радикального механизма является этап развития или роста цепи. Именно на этой стадии происходит образование продуктов. Напишите уравнения реакций, протекающих на стадии развития цепи в процессе образования монохлорметана [*2*], [*3*].

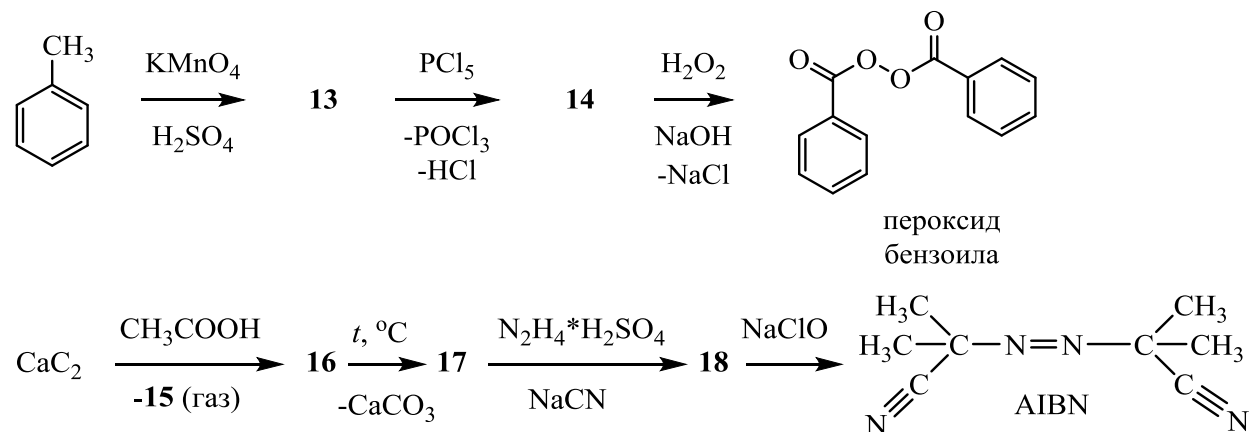
4. При моногалогенировании (замещению подвергается только один атом водорода) более сложных молекул часто образуется смесь моногалогенпроизводных. Приведите структурные формулы и названия монохлорпроизводных **5-8**, образующихся при радикальном хлорировании метилбутана. Если среди хлорпроизводных **5-8** есть соединения, существующие в виде пары энантиомеров, приведите их пространственные формулы (в виде клиновидных проекций) и назовите их по *R,S*-номенклатуре.

5. Синтез Кольбе (электролиз водного раствора натриевой соли карбоновой кислоты) протекает через промежуточное образование нестабильного карбоксильного радикала ($\text{RCOO}\cdot$), который образуется на аноде в результате окисления карбоксилат-аниона RCOO^- . Такие радикалы очень неустойчивы, они отщепляют молекулу углекислого газа и превращаются в алкильные радикалы. Рекомбинация образовавшихся алкильных радикалов приводит к образованию алкана симметричного строения. Приведите структурную формулу алкана **9**, образующегося при электролизе водного раствора натриевой соли метилпропановой кислоты.

6. При взаимодействии пропена с бромом в растворе тетрахлорметана (без радикального инициирования) образуется галогенпроизводное **10**. Однако радикальное бромирование пропена в газовой фазе приводит к образованию другого производного, **11**. Приведите структурные формулы соединений **10** и **11**.

7. Еще одной радикальной реакцией является присоединение HBr к алкенам в присутствии источников радикалов. Приведите структурную формулу вещества **12**, образующегося в условиях такой радикальной реакции бутена-1 с HBr .

8. Источником радикалов в п. 7 могут быть самые разнообразные соединения. В частности, в промышленности в качестве генераторов радикалов используют пероксид бензоила и вещество, которое обозначают как AIBN (2,2-азо-бис(изобутиронитрил)). Ниже приведены схемы, на которых изображен синтез этих веществ. Приведите структурные формулы неизвестных соединений **13-18**.



9. Приведите структурные формулы радикалов **19-21**, образующихся в ходе реакций термического разложения следующих соединений: AIBN (**19**), пероксид бензоила (**20**), тетраэтилсвинец (**21**).