

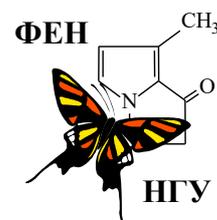


63-я Всесибирская открытая олимпиада школьников

Заключительный этап 2024-2025 уч. года

Задания по химии

9 класс



«Российское могущество прирастать будет Сибирью...»

М.В. Ломоносов

В год 300-летия Российской академии наук (РАН) и 65-летия основания Новосибирского государственного университета (НГУ), мы продолжаем рассказ о сибирских ученым, много лет проработавших во главе научных институтов Сибирского отделения РАН и/или соответствующих кафедр факультета естественных наук НГУ. В задании 4 отмечен вклад в развитие российской науки таких известных ученых, как академик В.В. Болдырев (ИХТТМ и НГУ), академик Р.З. Сагдеев (МТЦ), чл.-корр. РАН, В.И. Овчаренко (ИНХ, МТЦ и НГУ), д.х.н. В.А. Резников (НИОХ и НГУ). Многие из них в настоящее время продолжают активно трудиться на благо российской науки и образования.



Российская Академия Наук

Задание 1. «Неорганические светодиоды»

*«Тьма не вечна, и не так уж много места занимает она в мире,
а свет и высшая красота, царящие за её пределами, пребудут вечно»*

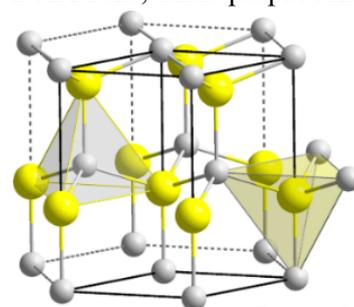
Джон Р. Р. Толкин, «Возвращение короля»

Глядя на экран смартфона или ноутбука, мы видим миллионы или десятки миллионов маленьких источников света – светодиодов, которые вместе позволяют нам видеть весьма сложные изображения. Диоды красного, зелёного и синего цветов комбинируются в тройки, обеспечивающие красочность картинки.

1. Как называются такие тройки диодов? Рассчитайте количество цветовых оттенков, которые может выдавать такая тройка, если каждый из диодов имеет 256 разных режимов яркости: от 0 (не светит) до 255 (самый яркий).

Каждый диод содержит кристалл, нанесённый на инертную подложку. При пропускании через него электрического тока в кристалле происходят электронные переходы, приводящие к излучению света. Одной из основных технологических задач в области производства светодиодов, решенных в XX веке, была разработка дешёвого способа получения светодиода синего цвета.

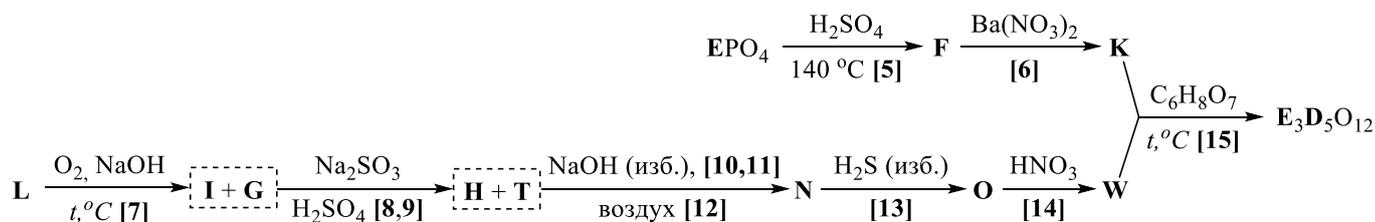
В настоящее время синие светодиоды изготавливают на основе вещества **X** (его плотность составляет $6,15 \text{ г/см}^3$). Получить **X** можно разными способами: действием потока аммиака на металл **M** при $950 \text{ }^\circ\text{C}$ [реакция 1] или взаимодействием двух простых веществ при нагревании [2]. Полученное таким способом вещество **X** представляет собой порошок из множества кристаллов с различными параметрами. Если же имеется цель получить кристаллы заданной формы и толщины, то можно использовать метод МOCVD (*пер. с англ.* «осаждение металлоорганических соединений из парообразной фазы»). Для этого потоки газа **Q** (массовая доля углерода 31,30%) и аммиака направляют на нагретую подложку, на которой происходит рост целевого кристалла [3]. Вещество **Q** получают путём взаимодействия расплавленного при $100 \text{ }^\circ\text{C}$ металла **M** с диметилртутью $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ [4].



Фрагмент структуры **X**

2. Установите формулы веществ **M**, **Q** и **X**, ответ подтвердите расчётом. Напишите уравнения реакций [1–4].

Диоды также используются в индустрии освещения как элементы светодиодных ламп. Они устроены таким образом, что свет диода поглощается люминофором, который затем переизлучает фотоны в диапазоне видимого света. В лампах белого света таким люминофором служит вещество состава $\text{E}_3\text{D}_5\text{O}_{12}$. Редкоземельный элемент **E** выделяют из минерала монацита, одним из компонентов которого является фосфат EPO_4 . Переработка обогащенного монацитового песка обычно включает его нагревание в серной кислоте, в ходе которого получается раствор, содержащий вещество **F** [5]. Известно, что при действии на водный раствор 5,0 г **F** избытка раствора нитрата бария выпадает 7,5 г белого осадка [6], нерастворимого в кислотах и щелочах.



Металл **D** входит в тройку самых распространённых в земной коре элементов и встречается во множестве минералов, среди которых, в частности, есть минерал галаксит, используемый в качестве полудрагоценного камня. Основным компонентом этого минерала является трёхэлементное соединение LD_2O_4 . Расплав, образующийся при окислительном сплавлении галаксита со щелочью на воздухе [7], оказывается окрашен в зелёный цвет за счет присутствия в нем соединения **G** (массовая доля элемента **L** равна 33,33%, натрия – 27,88 %). Растворение этого плава в подкисленном растворе сульфита натрия приводит к образованию раствора [8, 9], содержащего бесцветное вещество **H** и слабоокрашенное соединение **T**. Добавление к полученному раствору избытка щёлочи вызывает образование в растворе вещества **N** [10], а также выделение бледно-коричневого осадка [11], темнеющего на воздухе [12]. В результате реакций [10-12] в растворе остаются только сульфат натрия и вещество **N**, содержащее в своём составе элемент **D**. Пропускание избытка сероводорода через полученный раствор приводит к выделению осадка вещества **O** [13], при растворении которого в азотной кислоте [14] образуется соединение **W**.

Искомый люминофор $\text{E}_3\text{D}_5\text{O}_{12}$ может быть получен путём спекания смеси веществ **K** и **W** с лимонной кислотой ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) при высокой температуре [15]. Лимонная кислота служит восстановителем и полностью окисляется до углекислого газа и воды, а все нитрат-ионы восстанавливаются до молекулярного азота.

3. Приведите символы элементов **D**, **E** **L** и формулы веществ **F** – **I**, **K**, **N**, **O**, **T**, **W**. Напишите уравнения реакций [5–15].

4. Известная русская пословица в том числе утверждает, что «... – свет». Из приведённых на схеме выше выделенных полужирным шрифтом латинских букв составьте аналогичное словосочетание на английском языке. Одни и те же буквы можно использовать более одного раза.

Задание 2. «Брожение».

«Изучение химии имеет двоякую цель: одна – совершенствование естественных наук, другая – умножение жизненных благ»

М.В. Ломоносов

Брожение – биохимический процесс, основанный на окислительно-восстановительных превращениях органических соединений в анаэробных условиях. Брожение с древних времён используется человеком для получения самых разнообразных продуктов. Многие ученые безуспешно пытались выделить из дрожжей компоненты, катализирующие реакции брожения. Наконец, в 1887 году Эдуард Бюхнер вырастил дрожжи, получил из них экстракт и обнаружил, что эта «мертвая» жидкость способна сбраживать сахара, подобно живым дрожжам, с образованием этанола ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) и углекислого газа. Результаты Бюхнера положили начало науке биохимии, а за свои результаты в 1907 году Бюхнер получил Нобелевскую премию по химии.

1. Для получения каких продуктов питания люди используют процессы брожения? Приведите два примера. Как в современной литературе называются вещества, входящие в состав «мертвой» жидкости Бюхнера? Напишите уравнение реакции спиртового брожения глюкозы, если известна её формула – $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

Навеску 25,00 г глюкозы, содержащей 7,00% несахаристых растворимых примесей, растворили в 150 мл воды и ввели в реакцию спиртового брожения, добавив 0,1 г веществ из «мертвой» жидкости. Выделившийся в ходе реакции газ пропустили через раствор гидроксида бария, получив 41,98 г осадка и раствор с плотностью 0,988 г/мл (плотность чистого этанола равна 0,789 г/мл).

2. Вычислите объёмную и массовую доли этанола в растворе, полученном в результате брожения. Рассчитайте выход этанола в этой реакции. Как называется метод, с помощью которого можно получить более концентрированный раствор этанола (до 50 масс. %) из имеющегося раствора? Приведите собственное («бытовое») название такого раствора, полученного в кустарных условиях и слегка мутноватого от присутствующих в нем примесей.

3. Если к установке, которую используют для концентрирования этанола методом из п. 2, добавить всего одну деталь, можно получить значительно более концентрированный спирт (до 95,57 масс. %), который обычно и производят в промышленности. Приведите название этой детали и собственное название такого спирта. Однако, иногда бывают и такие задачи, для решения которых требуется практически безводный (~100 %) этанол. Предложите способ получения безводного этилового спирта из спирта с концентрацией 95,57 масс. %. А какое собственное название имеет этот «абсолютно безводный» этанол?

В результате брожения также образуется большое количество полупродуктов, среди которых можно

обнаружить ряд органических кислот. Для определения кислотности отбирали 20,00 мл забродившей фракции и титровали 0,0500 М раствором NaOH, при этом средний объём щелочи, уходящий на титрование аликвот, оказался равен 7,33 мл.

4. Предполагая, что единственной кислотой в забродившей фракции является уксусная, рассчитайте её массовую концентрацию (г/100 мл).

В качестве естественного источника углеводов для реакции брожения часто используют различные фруктовые и ягодные соки. В начале процесса полезно определить содержание восстанавливающих сахаров в этих соках. Для проведения анализа 10,00 мл виноградного сока поместили в мерную колбу на 100,0 мл и довели до метки дистиллированной водой. После этого в колбу для титрования налили 10,00 мл раствора из мерной колбы и 25,00 мл 0,08250 М водного раствора иода в KI. Затем, при непрерывном перемешивании, из бюретки в колбу приливали 30,00 мл раствора гидроксида натрия, вследствие чего менялась окраска раствора. Изменение окраски обусловлено диспропорционированием иода в щелочной среде (**реакция 1**), а также окислением глюкозы иодом в мольном соотношении 1:1. Далее колбу помещали в темное место на 15 минут, после чего добавляли 35 мл раствора серной кислоты (**реакция 2**). Выделившийся в результате реакции с серной кислотой иод титровали 0,1000 М раствором тиосульфата натрия (**реакция 3**), средний объём, ушедший на титрование, оказался равен 24,84 мл.

4. Напишите уравнения упомянутых реакций 1–3. Считая, что все восстанавливающие сахара представлены одной лишь глюкозой, рассчитайте её массовое содержание (г/100 мл) в виноградном соке. Окисление одного моля тиосульфат-ионов иодом сопровождается передачей одного моля электронов. Побочным продуктом реакции 3 является вещество, содержащее цепочку из 4 атомов серы.

Безусловно, в качестве источника углеводов часто используют и различные зерновые. Например, в России для производства этанола широко применяется ячмень. Качество сырья для этанольной промышленности оценивается по содержанию крахмала – основного ферментируемого компонента зерна. Для проведения реакции брожения готовят «замес», подвергая водно-термической обработке смесь зёрен ячменя с ферментным препаратом. Полученное сусло охлаждают до комнатной температуры, добавляют дрожжи и подвергают ферментации. Раствор, образующийся в конце дрожжевого брожения, будем называть *забродившей фракцией*.

5. Какие вещества называют ферментами? Чем они отличаются от промышленных катализаторов?

Очень важным моментом при организации бродильного производства является необходимость стерилизации оборудования. Для этого, в частности, применяют препарат «Антиформин», представляющий собой смесь хлорной извести, кальцинированной и каустической соды. Для длительного хранения полученных продуктов часто используют вещество-консервант, содержащее связь S–S в составе аниона (по данным анализа, в состав этой соли входит 28,82 % серы и 36,04 % кислорода по массе).

6. Почему так важно стерилизовать оборудование перед каждым новым замесом? Напишите брутто-формулы перечисленных компонентов Антиформина и предложите рациональные способы их получения из поваренной соли, известняка и воды, написав уравнения реакций. Напишите брутто-формулу описанного консерванта, ответ подтвердите расчётом. Изобразите структурную формулу аниона, который входит в состав данной соли.

7. Предложите рациональный способ получения данного консерванта исходя из пирита (массовое содержание серы в основном компоненте пирита равно 53,33%) и других соединений, не содержащих серу. Напишите уравнения реакций. Определите степени окисления элементов в основном компоненте пирита и напишите уравнения реакций его взаимодействия с концентрированными серной и азотной кислотами.

В попытке заменить классические углеводородные виды топлива все большую популярность набирает биоэтанол – топливо на основе этилового спирта, полученного из отработанного растительного сырья. Многие автомобильные компании, такие как «Ford», давно ведут разработки двигателей на основе биоэтанола. При идеальном сгорании этанола образуется только углекислый газ и вода.

8. Рассчитайте объём водного раствора с массовым содержанием этанола 95,5% и плотностью 0,809 г/мл, который необходимо сжечь для преодоления расстояния (3300 км) между Новосибирском и Москвой на автомобиле Lada Kalina Sport с мощностью двигателя 136 лошадиных сил при постоянной скорости 205 км/ч. Напишите уравнение реакции сгорания этанола в кислороде. Одна лошадиная сила (л.с.) равна 0,736 кВт = 0,736 кДж/с. Теплоты образования углекислого газа, газообразной воды и этанола в растворе равны 393,5; 241,8; 234,8 кДж/моль соответственно. Теплота, затрачиваемая на испарение воды, равна 44 кДж/моль.

Задание 3. «Помеханохимичим?»

«Химию можно определить как предмет занятия химиков»

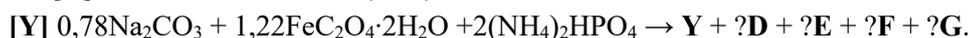
Т.Л. Браун, Г.Ю. Лемей

Науку о химических превращениях, инициируемых приложением внешних механических напряжений к твердым телам, обозначают термином механохимия. Пластическая деформация твердого тела обычно приводит не только к изменению формы твердого тела, но и к накоплению в нём дефектов, изменяющих физико-химические свойства, в том числе реакционную способность. Наглядным примером производства с помощью этого метода является синтез [реакция 1] вещества А (термоэлектрический материал) в планарной шаровой мельнице. Для этого смешивают 1,12 г порошков широко распространенного металла В и 0,04 моль неметалла С, а затем перетирают эту смесь в мельнице в течение длительного времени, в итоге получая 2,24 г вещества А.



1. Напишите формулы веществ А – С и уравнение реакции [1]. Приведите название вещества А. Выход в реакции считайте количественным.

Как Вы уже знаете, Новосибирский Академгородок славится большим количеством научных институтов, среди которых есть Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, являющийся одним из старейших в Сибири научных институтов (основан как Химико-металлургический институт в 1944 г.). Одним из важнейших результатов, полученных сотрудниками ИХТТМ СО РАН в 2022 г., стала работа, посвященная механохимическому синтезу перспективных катодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов – ближайшей альтернативы литий-ионным аккумуляторам для стационарных устройств хранения энергии. Авторами работы было синтезировано множество соединений, в том числе стехиометрическое соединение X и нестехиометрическое Y, они были получены механохимическим путём по уравнениям реакций [X] и [Y]:



В таблице ниже приведено небольшое описание для веществ – G D, массовое содержание кислорода в них, а также число всех атомов различных элементов, которые входят в состав формульных единиц этих веществ.

D – G	$\omega(\text{O}), \%$	Число атомов	Описание
D	0	4	Это газообразное при нормальных условиях вещество в огромных количествах синтезируют из простых веществ [2], причем большую часть получаемого D используют для получения очень полезной для народного хозяйства соли, вводя его в реакцию с азотной кислотой [3].
E	72,73	3	В современной химической промышленности это вещество последнее время принято считать нежелательным, хотя до сих пор никак не удаётся избежать его образования в реакции дожигания F в кислороде [4] и реакции водно-газового сдвига [5], в ходе которой при помощи G избавляются от F, при этом помимо E в продуктах реакции присутствует простое вещество, из которого в том числе получают D. Удалить E из многих газовых смесей довольно просто, для этого достаточно барботировать их через водный раствор карбоната калия [6].
F	57,14	2	Этот оксид иногда считают несолеобразующим, хотя при нагревании и повышенном давлении он реагирует [7] с гидроксидом натрия с образованием формиата натрия ($\omega(\text{Na}) = 33,82\%$) в качестве единственного продукта реакции. Если нагреть эту соль выше 400 °С, то она разлагается [8] с образованием оксалата натрия и самого легкого из газов. При действии на оксалат натрия концентрированной серной кислотой при нагревании [9] из раствора в равных количествах выделяются F и E.
G	88,89	3	Мы уверены, что хотя бы у одного из участников Олимпиады, которые сейчас находятся вместе с Вами в аудитории, найдется с собой бутылочка с этим жидким веществом.

2. Напишите формулы веществ D – G и уравнения реакций [2] – [9]. Чем так полезна для Нархоза соль, которая образуется в ходе реакции [3]? Изобразите структурную формулу и укажите геометрическую форму молекул, из которых состоит вещество G. Какие типы химических связей присутствуют в этом веществе в твёрдом состоянии?

3. Напишите формулы веществ **X**, **Y** и уравнения реакций **[X]**, **[Y]**, если вещества **X**, **Y** содержат по 4 элемента. Определите степени окисления переходных элементов в **X** и **Y**, если они являются целыми числами.

В период с 1976 по 1998 г. ИХТТМ СО РАН возглавлял академик РАН Владимир Вячеславович Болдырев (см. фото справа), один из основателей сибирской школы химиков-твердотельщиков. В честь трёхсотлетия со дня основания Российской академии наук В.В. Болдырев был награжден Благодарностью Президента Российской Федерации за заслуги в развитии отечественной науки и многолетнюю плодотворную научную деятельность. В апреле текущего года профессору и основателю кафедры химии твердого тела ФЕН НГУ Владимиру Вячеславовичу Болдыреву, до сих пор активно участвующему в работе кафедры, исполняется 98 лет!



Одним из важнейших результатов научной деятельности учёного явилась впервые сформулированная В.В. Болдыревым проблема локализации и автолокализации химических реакций, протекающих на границе раздела твёрдой фазы. Эта проблема является основной в современных теориях механизма и кинетики химических реакций в твердой фазе, лимитируемых кинетической стадией. Практика последующего развития химии твердого тела подтвердила правильность и большую ценность этого предвидения, определив, тем самым, развитие нового направления в топохимии. В частности, в процессе работы были предложены механизмы термического разложения ($K_2C_2O_4$) **[10]**, перманганатов **[11]** щелочных металлов и перхлората аммония **[300 °C – 12, 380 °C – 13]**, используемые многими специалистами в области химии твердого тела и в настоящее время.

4. Что такое топохимия, которая является подразделом механохимии? Напишите уравнения реакций **[10]** – **[13]**, в качестве щелочного металла используйте калий. В ходе реакций **[10]** и **[11]** образуются двухатомные газы, которые могут реагировать между собой **[4]**. Продукты реакций **[12]** и **[13]**, охлажденные до комнатной температуры, содержат в газовой фазе хлор и кислород, но два разных оксида азота, молярные массы которых соотносятся как 1 : 1,47. Более тяжелый оксид образуется в реакции **[12]**.