

## Большая олимпиада Росхим по химии и химической технологии

2025-2026 учебный год

Решения заключительного этапа

11 класс

### Задача 1. Крупнотоннажная кислота

1. Из описания технологической схемы следует, что сначала получают водород для синтез-газа, затем из синтез-газа аммиак, а из аммиака по методу Оствальда – азотную кислоту. Уравнения реакций:

1.  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$  (реакция 1)
2.  $2\text{CH}_4 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2\text{O}$  (реакция 2)
3.  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$  (реакция 3)
4.  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{KHCO}_3$  (реакция 4)
5.  $2\text{KHCO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (реакция 5)
6.  $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (реакция 6)
7.  $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (реакция 7)
8.  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$  (реакция 8)
9.  $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$  (реакция 9)
10.  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$  (реакция 10)
11.  $4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{HNO}_3$  (реакция 11)

Следовательно:

А = CO,

Б = CO<sub>2</sub>,

В = NH<sub>3</sub>,

Г = NO<sub>2</sub>.

2. Сложим уравнения 9, 10 и 11. Получаем суммарное уравнение процесса:  
 $\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Отсюда на 1 моль HNO<sub>3</sub> требуется 2 моль O<sub>2</sub>.

Молярная масса азотной кислоты:  $M(\text{HNO}_3) = 1 + 14 + 3 \cdot 16 = 63$  г/моль.

Количество вещества азотной кислоты:  $n(\text{HNO}_3) = \frac{100000}{63} \approx 1587,3$  моль.

Тогда количество вещества кислорода:

$n(\text{O}_2) = 2n(\text{HNO}_3) = 2 \cdot 1587,3 = 3174,6$  моль.

Объем при нормальных условиях:

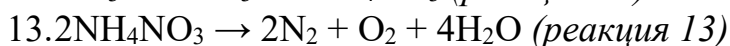
$$V(O_2) = n(O_2) \cdot 22,4 = 3174,6 \cdot 22,4 \approx 71111 \text{ л} \approx 71,1 \text{ м}^3.$$

3. Реакция 10:  $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$  проводится при избытке кислорода, чтобы как можно полнее окислить NO до  $NO_2$ . **Избыток  $O_2$  повышает степень превращения NO в  $NO_2$**  в соответствии с правилом Ле Шателье. Дополнительно уменьшаются потери оксидов азота с отходящими газами, поскольку  $NO_2$  хорошо растворяется в воде, а NO плохо.

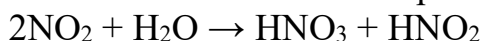
Реакция 8:  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$  идет с уменьшением числа молей газа: слева 4 моль, справа 2 моль. Поэтому **повышение давления**, по принципу Ле Шателье, **смещает равновесие в сторону образования аммиака** и увеличивает его выход.

4. При нейтрализации азотной кислоты аммиаком образуется нитрат аммония  $NH_4NO_3$  (аммиачная селитра).

Уравнения реакций:



5. При недостатке кислорода **NO не успевает полностью окисляться до  $NO_2$** . В поглотительной башне протекают побочные процессы с образованием азотистой кислоты и возвратом в реакционную смесь оксида азота:



### Система оценивания:

|                                                   |                  |
|---------------------------------------------------|------------------|
| 1. Верное определение газов А-Г по 1 баллу        |                  |
| Реакции 1-11 по 1 баллу                           | 4 балла          |
|                                                   | 11 баллов        |
| 2. Расчет объема кислорода                        | 3 балла          |
| 3. Объяснение условий реакций 10 и 8 по 0,5 балла | 1 балл           |
| Аргументация по правилу Ле Шателье по 0,5 балла   | 1 балл           |
| 4. Название соли                                  | 1 балл           |
| Реакции 12-13 по 1 баллу                          | 2 балла          |
| 5. Любые разумные побочные процессы               | 2 балла          |
| <b>ИТОГО</b>                                      | <b>25 баллов</b> |

### Задача 2. Конструкционный металл

1. Металлы, встречающиеся в самородном виде, химически малоактивны: они слабо окисляются и потому могут сохраняться в природе в виде простых веществ. Металлы, находящиеся в природе только в соединениях, более

химически активны и легко образуют оксиды, сульфиды, карбонаты и другие минералы.

Примеры самородных металлов: золото Au, серебро Ag, платина Pt, медь Cu.

2. Далее определим вещества по описанию. Металл X – титан. Он легкий, прочный, коррозионностойкий, применяется в авиации, химической промышленности, медицине, пищевой промышленности и ювелирном деле. Металл Y – магний: именно им в процессе Кролла восстанавливают тетрахлорид титана. Тогда соединение Y<sub>1</sub> – MgCl<sub>2</sub>, а вещество X<sub>3</sub> – TiCl<sub>4</sub>. Проверим Y<sub>1</sub> по массовой доле хлора:

$$M(MgCl_2) = 24 + 2 \cdot 35,5 = 95 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

$$\omega(Cl) = \frac{71}{95} = 0,7474$$

Проверка по массовой доле титана в X<sub>1</sub>:

$$M(FeTiO_3) = 56 + 48 + 48 = 152 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

$$\omega(Ti) = \frac{48}{152} = 0,3158$$

Простое вещество A – железо Fe, древнейший освоенный человеком переходный металл, из которого изготавливали орудия труда. Таким образом, все вещества:

X = Ti,

Y = Mg,

A = Fe,

X<sub>1</sub> = FeTiO<sub>3</sub>,

X<sub>2</sub> = TiO<sub>2</sub>,

X<sub>3</sub> = TiCl<sub>4</sub>,

Y<sub>1</sub> = MgCl<sub>2</sub>.

3. Металл Y можно заменить на другой более активный металл, способный восстанавливать TiCl<sub>4</sub> до титана. Наиболее известная замена – натрий. Тогда реакция будет: TiCl<sub>4</sub> + 4Na → Ti + 4NaCl.  
Это так называемый процесс Хантера. Однако в промышленности чаще используют магний, так как процесс с ним технологически удобнее и дешевле.
4. Минерал X<sub>1</sub> – ильменит.

### Система оценивания:

1. Указание на разную активность металлов / **3 балла**  
балл

Пример самородных металлов (не более 2) по  
1 баллу

2. Определение металлов X, Y и A по 3 балла **19 баллов**

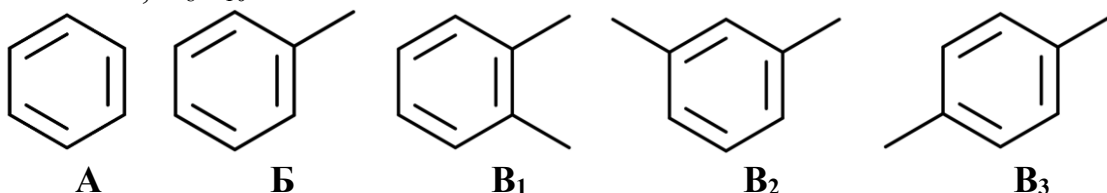
Определение веществ  $X_1, X_2, X_3, Y_1$  по 2 балла  
Расчет  $X_1$  и  $Y_1$  по 1 баллу

3. Указание на активный металл 1 балл 2 балла  
Обоснование 1 балл  
4. Тривиальное название минерала 1 балл

**ИТОГО 25 баллов**

### Задача 3. Ректификация

1. По графику зависимости давления насыщенного пара воды от температуры:  
а) при атмосферном давлении вода кипит при **100 °С**.  
б) на вершине Эвереста давление примерно в 3 раза меньше атмосферного, то есть около 0,33 атм. По графику этой величине соответствует температура примерно **70 °С**.  
в) в скороварке при давлении 1,4 атм вода закипит примерно при **109–110 °С**. Пища готовится быстрее, потому что температура кипящей воды и водяного пара выше, чем при обычном давлении, следовательно, быстрее идут процессы тепловой обработки.
2. Описание загаданных веществ соответствует известной смеси ВТХ:  
А – бензол,  $C_6H_6$ ;  
Б – толуол,  $C_7H_8$ ;  
В – ксилолы,  $C_8H_{10}$ .



Ксилол  $C_8H_{10}$  с двумя заместителями существует в виде трёх изомеров: орто-, пара- и мета- (**B<sub>1</sub>–B<sub>3</sub>** соответственно).

3. При 110 °С жидкая смесь содержит:  $\chi(A) = 0,40$ ,  $\chi(B) = 0,35$ ,  $\chi(B) = 0,25$ .  
По закону Рауля:

$$P(X) = \chi(X) \cdot P_{\text{нас}}(X)$$

Тогда парциальные давления:

$$\begin{aligned} P(A) &= 0,40 \cdot 242 = 96,8 \text{ кПа}, \\ P(B) &= 0,35 \cdot 101 = 35,35 \text{ кПа}, \\ P(B) &= 0,25 \cdot 33,0 = 8,25 \text{ кПа}. \end{aligned}$$

Общее давление насыщенного пара:

$$P = 96,8 + 35,35 + 8,25 = 140,4 \text{ кПа}.$$

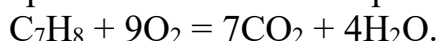
Мольные доли компонентов в паре:

$$\begin{aligned} \chi(A) &= \frac{96,8}{140,4} \approx 0,689, \\ \chi(B) &= \frac{35,35}{140,4} \approx 0,252, \end{aligned}$$

$$\chi(B) = \frac{8,25}{140,4} \approx 0,059.$$

4. При повышении температуры давления насыщенного пара всех компонентов возрастают. Состав пара определяется величинами  $\chi(X) \cdot P_{\text{нас}}(X)$ . Лёгкий компонент А при более высокой температуре будет сильнее представлен в паре, чем в жидкости, так как его давление насыщенного пара остаётся наибольшим. Однако обычно при повышении температуры различие в летучести компонентов уменьшается, поэтому **пар становится несколько менее обогащён лёгким компонентом**. Иначе говоря, разделение смеси при более высокой температуре обычно ухудшается.

5. Уравнение полного сгорания:



Теплота реакции по теплотам образования:

$$Q = (7 \cdot 393,5 + 4 \cdot 285,8) - (-12,0) = 3909,7 \text{ кДж/моль}.$$

6. Масса толуола составляет  $m = 2,00 \text{ кг} = 2000 \text{ г}$ , молярная масса толуола – 92 г/моль.

$$n = \frac{2000}{92} \approx 21,74 \text{ моль}.$$

Полное количество теплоты при сгорании:

$$Q_{\text{полн}} = 21,74 \cdot 3909,7 \approx 8,50 \cdot 10^4 \text{ кДж}.$$

Теплота, которая идет на нагрев воды при КПД 80,0 %:

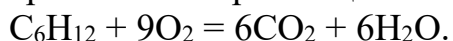
$$Q_{\text{нагрев}} = 0,80 \cdot 8,50 \cdot 10^4 \approx 6,80 \cdot 10^4 \text{ кДж}.$$

Посчитаем, сколько нужно для нагрева 200 кг воды от 20 °С до 90 °С:

$$Q_{\text{вода}} = mc\Delta T = 200 \cdot 4,18 \cdot (90 - 20) = 200 \cdot 4,18 \cdot 70 = 58520 \text{ кДж}.$$

$Q_{\text{нагрев}} > Q_{\text{вода}}$ , значит, полученной теплоты будет достаточно.

7. Уравнение сгорания циклогексана:



Теплота сгорания:

$$Q = (6 \cdot 393,5 + 6 \cdot 285,8) - 124 = 3951,8 \text{ кДж/моль}.$$

Сравним удельные теплоты сгорания. Для толуола:  $q(B) = \frac{3909,7}{92} \approx 42,5 \text{ кДж/г}.$

Для циклогексана:  $q(C_6H_{12}) = \frac{3951,8}{84} \approx 47,0 \text{ кДж/г}.$

Следовательно, циклогексан выгоднее как топливо в расчете на единицу массы. Ароматические углеводороды редко используют как топливо, потому что из-за повышенной устойчивости ароматической системы их удельная теплота сгорания ниже. Кроме того, они являются ценным сырьём органического синтеза, а часто образующиеся продукты неполного сгорания ароматических углеводородов крайне токсичны.

### Система оценивания:

1. Объяснение пунктов 1-3 по 1 баллу

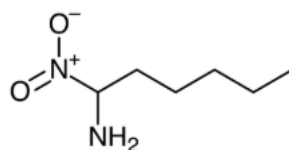
3 балла

|                                                                                                                      |          |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| Объяснение принципа работы скороварки                                                                                | 1 балл   |
| 2. Определение веществ <b>А–В</b> по 1 баллу<br>Названия веществ <b>А–В</b> по 0,5 балла<br>Изомеры В по 0,5 балла   | 6 баллов |
| 3. Расчет парциальных давлений по 0,5 балла<br>Расчет общего состава пара 1 балл<br>Расчет состава пара по 0,5 балла | 4 балла  |
| 4. Правильное качественное изменение 1 балл<br>Применение закона Рауля 1 балл                                        | 2 балла  |
| 5. Уравнение сгорания 1 балл<br>Теплота сгорания 1 балл                                                              | 2 балла  |
| 6. Расчет количества теплоты 2 балла<br>Учет КПД 1 балл<br>Вывод 1 балл                                              | 4 балла  |
| 7. Уравнение сгорания 1 балл<br>Теплота сгорания 1 балл<br>Объяснение низкой $Q_{\text{сгор}}$ аренов 1 балл         | 3 балла  |

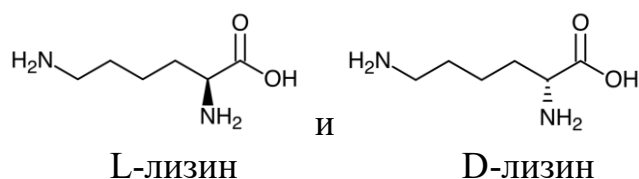
**ИТОГО 25 баллов**

#### **Задача 4. Незаменимая аминокислота для сельского хозяйства**

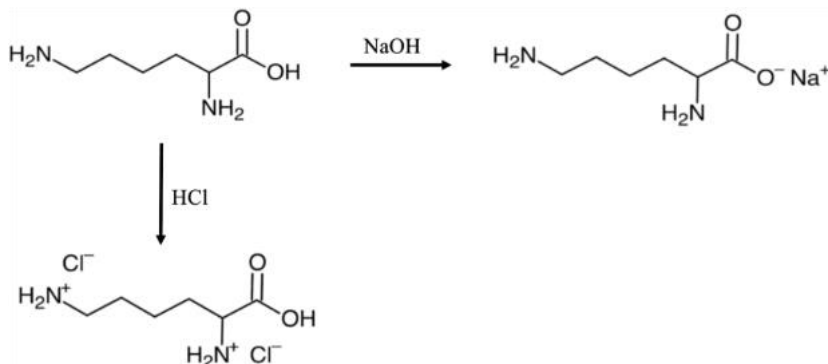
1. Аминокислоты встречаются во всех живых организмах. Они входят в состав **белков** и пептидов, из них построены **ферменты**, многие **гормоны** и другие биологически важные вещества. Они участвуют в обмене веществ и обеспечивают рост и восстановление тканей.
2. Простейшая аминокислота, 2-аминоуксусная кислота, имеет структурную формулу  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ . Её тривиальное название – **глицин**.
3. **2,6-диаминогексановая кислота**.
4. Аминокислоты могут быть межклассово изомерны нитросоединениям, амидам, сложным эфирам карбоновых кислот, а также другим соединениям с тем же молекулярным составом.  
Для лизина с формулой  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$  одним из межклассовых изомеров может быть, например, 2-аминонитрогексан:



5. Лизин проявляет оптическую изомерию, так как атом углерода в  $\alpha$ -положении связан с четырьмя разными заместителями. Поэтому существуют два энантиомера: L-лизин и D-лизин.



6.



7. По условию известняк **А** спекают с коксом **Б** при высокой температуре. Это получение карбида кальция **В**:  
 $\text{CaCO}_3 + 4\text{C} \rightarrow \text{CaC}_2 + 3\text{CO}$

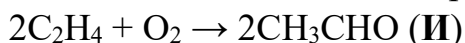
Гидролиз карбида кальция:  
 $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$  (**Е**) +  $\text{Ca(OH)}_2$

Основной компонент природного газа **Г** – метан  $\text{CH}_4$ . Его ближайший гомолог **Д** – этан  $\text{C}_2\text{H}_6$ .

Пиролиз этана:



Окисление этилена по Вакер-процессу даёт ацетальдегид:



Присоединение  $\text{HCN}$  к ацетилену в присутствии  $\text{CuCl}_2$ :



**И** и **З** вступают в реакцию присоединения, при этом получается соединение без кратных связей  $\text{C}-\text{C}$ . Это циангидрин Михаэля. При восстановлении **К** водородом на  $\text{Pd/C}$  нитрильная группа переходит в аминогруппу.

Полученный альдегид **Л** в дальнейшем вступает в реакцию Штрекера, образуя **М**. Конечный гидролиз цианидной группе приводит к целевому продукту.

Следовательно:

**А** =  $\text{CaCO}_3$ ,

**Б** =  $\text{C}$ ,

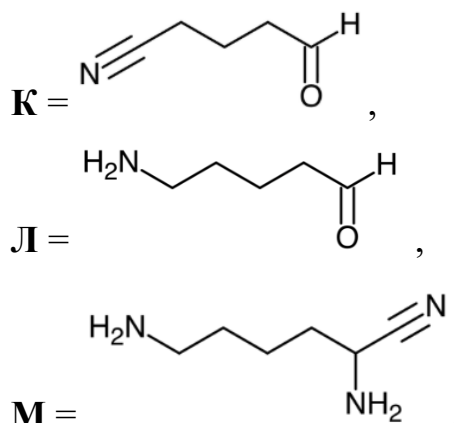
**В** =  $\text{CaC}_2$ ,

**Г** =  $\text{CH}_4$ ,

**Д** =  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,

**Е** =  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,

$\text{Ж} = \text{C}_2\text{H}_4$ ,  
 $\text{З} = \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ ,  
 $\text{И} = \text{CH}_3\text{CHO}$ ,



8. В промышленности лизин часто выпускают в виде соли, потому что **соли аминокислот обычно более устойчивы** при хранении, **менее гигроскопичны** или, наоборот, лучше стандартизируются по влажности, удобнее в дозировании и транспортировке. Кроме того, соль **лучше растворяется в воде**, что важно для приготовления кормовых добавок и растворов. Наконец, ее проще очищать и выделять из реакционной смеси, чем свободную аминокислоту.
9. Биотехнологический способ эффективнее и безопаснее, чем чисто химический, потому что он идёт в мягких условиях – при невысокой температуре, обычном давлении и без использования высокотоксичных реагентов типа HCN. Кроме того, ферментативный синтез высокоселективен и сразу даёт нужный природный L-изомер лизина, который и усваивается организмами, тогда как при химическом синтезе часто образуется смесь стереоизомеров. Также биотехнология использует возобновляемое сырьё – углеводы зерна, а не нефтегазовые продукты.

### Система оценивания:

|                                       |         |
|---------------------------------------|---------|
| 1. Биологическая роль аминокислот     | 1 балл  |
| 2. Формула глицина 1 балла            | 2 балл  |
| Тривиальное название 1 балла          |         |
| 3. Название по ИЮПАК                  | 1 балл  |
| 4. Классы возможных изомеров 1 балл   | 2 балла |
| Корректный пример 1 балл              |         |
| 5. Причины оптической изомерии 1 балл | 3 балла |
| Изомеры по 0,5 балла                  |         |

|                                                                           |              |           |
|---------------------------------------------------------------------------|--------------|-----------|
| Объяснено лучшее усвоение L-изомера                                       | 1 балл       | 2 балла   |
| 6. Реакции                                                                | по 1 баллу   | 12 баллов |
| 7. Верно определены А–М                                                   | по 1 баллу   | 1 балл    |
| 8. Названы любые преимущества соли                                        |              | 1 балл    |
| 9. Приведены корректные аргументы целесообразности биологического синтеза | по 0,5 балла | 25 баллов |
| <b>ИТОГО</b>                                                              |              |           |