

Задачи регионального тура олимпиады по химии 2022/23 уч. г.




10 класс

Задача 1. Загрязняющие атмосферу газы (10 б)

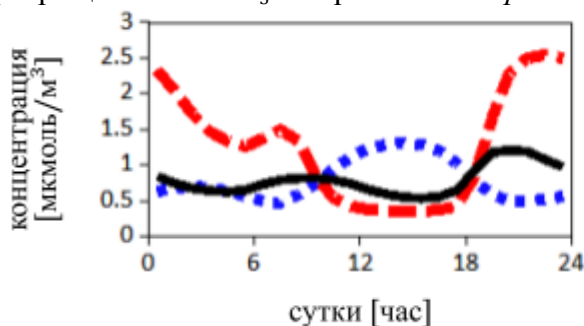
a) Выбери из списка газы, которые при растворении в воде дают **i)** кислотную, **ii)** щелочную среду: NH_3 , N_2O , NO , NO_2 , C_{10}H_8 , CH_4 , CO , CO_2 , H_2S , SO_2 , PbCl_2 . (2,5)

b) Выбери один правильный ответ касательно природных источников SO_2 и NO_2 : **1)** вулканы и грозы; **2)** землетрясения и наводнения; **3)** засухи и морозы; **4)** солнечные затмения и приливы с отливами. (1)

c) Отметь "+" в таблице, если символ опасности в столбце соответствует газу в ряду. (2)

			
CO_2			
NO_2			+
SO_2			

Одним из основных искусственных источников NO и NO_2 является транспорт. В городском воздухе NO реагирует с озоном, образуя NO_2 . Озон (O_3) образуется в воздухе *фотохимически*, то есть под влиянием солнечного света. Озон окисляет NO_2 до радикала NO_3 , который медленно превращается в HNO_3 или разлагается *фотохимически* до NO и O_2 .



d) Определи вещества **A**, **B** и **C** на графике **1**, который показывает изменения концентрации NO , NO_2 и O_3 в течение суток. (1,5)

В последние десятилетия промышленное загрязнение SO_2 существенно уменьшилось благодаря десульфуриванию топливных газов.

e) Выбери соединение, которое производится в Европе главным образом из топливного SO_2 : **1)** CaS , **2)** $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **3)** CaSO_3 , **4)** CaSO_2 . (1)

f) Выбери два утверждения описывающие показанное на графике **2** изменение концентрации CO_2 на протяжении года: **1)** концентрация CO_2 понижается, когда в северном полушарии лето; **2)** концентрация CO_2 понижается, когда в южном полушарии лето; **3)** концентрация CO_2 повышается с течением лет; **4)** концентрация CO_2 понижается с течением лет. (1)

g) Выбери более подробное объяснение сезонных колебаний концентрации CO_2 : **1)** сезонность связана с летними отпусками и путешествиями; **2)** сезонность обусловлена распределением биомассы в северном и южном полушарии; **3)** сезонность обусловлена разницей площади океана в северном и южном полушарии. (1)

Задача 2. "По плохой дорожке" (10 б)

Учитель химии Уолтер Уайт встретил спустя долгое время своего бывшего ученика Джесси и, чтобы помянуть былые дни, решил показать ему один химический трюк. Для подготовки он растворил ртуть в азотной кислоте, получив оксид азота, воду и соль **A** (реакция **1**). Далее Уолтер растворил соль **A** в смеси азотной кислоты и этанола, в результате чего образовались соль **B** (массовый процент Hg : $w_{\text{Hg}} = 70,5\%$), вода и CH_3CHO (реакция **2**). Отделив соль **B**, он показал Джесси, как эта соль способна разлагаться со взрывом при нагревании и ударе.

Соль **В** способна разлагаться с образованием разных продуктов:

- Диоксида углерода, газообразного простого вещества **С** и ртути (**реакция 3**);
- Цианида **Д**, ртути, газообразного простого вещества **С** и газа **Е** (**реакция 4**);
- Соли **Ф**, которая состоит из тех же атомов, что и соль **В** (**реакция 5**).

- a) Определи формулы веществ **А–F**. (3)
b) Напиши уравнения реакций **1–5**. (5)
c) Нарисуй структурные формулы соединений **В** и **Ф**. (2)

Задача 3. Активный металл (12 б)

Металл **А** получают главным образом основным из веществ **В** и **С**. При нагревании гидроксида **В** (**реакция 1**) образуются вещества **Д** (массовый процент **А** $w_A = 60,3\%$) и **Ф**. При нагревании соли **С** (**реакция 2**) образуются вещество **Д** и газ **Е**, который окрашивает влажную лакмусовую бумажку в красный цвет. Металл **А** хорошо горит на воздухе, и его нельзя потушить водой или огнетушителем на основе углекислого газа, поскольку металл **А** реагирует с обоими этими веществами. В реакции **А** с водой (**реакция 3**) образуются вещество **В** и газ **Г**, который может дальше реагировать с кислородом (**реакция 4**). В реакции металла **А** с углекислым газом (**реакция 5**) образуются вещества **Д** и **Н**. При горении **А** реагирует также с газом **И** (**реакция 6**), который при комнатной температуре вступает в реакцию только с металлом **Ж** (**реакция 7**).

- a) Определи формулы веществ **А–J**. (5)
b) Напиши уравнения реакций **1–7**. (7)

Задача 4. Иодометрия (9 б)

Метод 1. Так называемая реакция Липперта исторически является одной из первых усилительных реакций – реакция, позволяющая повысить чувствительность титрования. Суть метода заключается в определении количества иодида путем окисления до иодата, после чего следует добавление избытка иодида и кислоты, с целью высвободить по 6 атомов иода на каждый изначальный иодид-ион. Это соответствует 6-кратному усилению.

Метод 2. 8-кратное усиление достигается с использованием дифторида ксенона, чтобы окислить иодид до периодата, который далее преобразуется в иод путем добавления иодида.

Метод 3. Еще большее усиление достигается, когда иодид окисляется периодатом до иодата, который в свою очередь преобразуется далее в иод. Избыточный периодат маскируется молибдатом.

- a) Расставь коэффициенты в следующих ионных уравнениях реакций: (5)
- | | |
|---|--|
| 1) $\text{I}^- + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Br}^- + \text{IO}_3^-$ | 2) $\text{IO}_3^- + \text{I}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$ |
| 3) $\text{I}^- + \text{XeF}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Xe} + \text{HF} + \text{IO}_4^-$ | 4) $\text{IO}_4^- + \text{I}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$ |
| 5) $\text{I}^- + \text{IO}_4^- \rightarrow \text{IO}_3^-$ | 6) $\text{IO}_4^- + \text{MoO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow [\text{I}(\text{MoO}_4)_6]^{5-} + \text{H}_2\text{O}$ |

- b) Напиши суммарные ионные уравнения реакций для методов **1–3**, если в случае каждого метода концентрация иода определяется через титрование тиосульфатом: (1,5)
- $$\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$$

- c) Определи кратность усиления третьего метода. (0,5)

Исследуемый раствор, содержащий соль гидразина, обработали растворами гидрокарбоната и иода. Произошла реакция: $\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{I}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{I}^-$. Избыток иода извлекли хлороформом и образовавшийся раствор иодида обработали бромной водой (Br_2). От избыточного брома избавились при помощи добавления муравьиной кислоты. После добавления раствора иодида высвободившийся иод оттитровали $0,01000$ моль·дм⁻³ раствором $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ в присутствии индикатора-крахмала.

- d) Рассчитай массу (г) $\text{N}_2\text{H}_5\text{HSO}_4$ в пробном растворе, если на титрование ушло $6,41$ см³ раствора $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. (2)

Задача 5. Энергетика водорода (9 б)

В последние десятилетия хранение энергии в виде водородного топлива является одной из самых обсуждаемых тем в электрохимии, поскольку все больше предприятий в сферах транспорта, строительства и промышленности ищут экологичные альтернативы нефтепродуктам. На данный момент самыми используемыми техниками являются электролиз водных растворов щелочей, электролиз с использованием полимерных электролитных мембран (ПЭМ) и электролиз на твердом оксиде.

Простейшая из перечисленных методика электролиза водных растворов щелочей является самой дешевой и обладает 60% эффективностью. Электролизер заполняется 20%–30% раствором NaOH или KOH, катодное и анодное пространства разделяются полупроницаемой мембраной. На катоде происходит выделение водорода, а образующийся в качестве побочного продукта гидроксид-ион двигается к аноду, где окисляется до кислорода.

a) Напиши уравнения полуреакций, происходящих на аноде и катоде во время электролиза водного раствора щелочей. (2)

b) Рассчитай, сколько времени потребуется на электролиз 20% раствора KOH при 10 А, чтобы получить 1,0 Нм³ водорода, если эффективность потребления тока электролизером 70%? 1 Нм³ – единица объема, занимаемая количеством газа, которое при нормальных условиях (0 °С ja 1 атм) занимает 1 м³. Допускается, что газообразный H₂ следует уравнению состояния идеального газа, 1 атм = 101325 Па, $F = 96485 \text{ А} \cdot \text{с} \cdot \text{моль}^{-1}$, $V_M = 22,4 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$. (1)

Электролизеры с полимерной электролитной мембраной являются более дорогими и менее распространенными в промышленности, но работают с большей эффективностью, чем электролизеры водных растворов щелочей (до 85%). На аноде происходит окисление воды до кислорода, а образующиеся протоны проходят через мембрану, после чего восстанавливаются до водорода. ПЭМ-электролизеры состоят зачастую из нескольких ячеек, в которых происходят отдельные реакции электролиза. Теоретическая скорость производства водорода пропорционально зависит от числа этих ячеек.

c) Напиши уравнения полуреакций, происходящих в ПЭМ-электролизере на аноде и катоде. (2)

d) Рассчитай теоретическую скорость производства водорода (Нм³/ч), если электролизер состоит из 8 ячеек и каждая из них работает при 124 А. Рассчитай эффективность потребления тока, если действительная скорость производства водорода 0,360 Нм³/ч. (2)

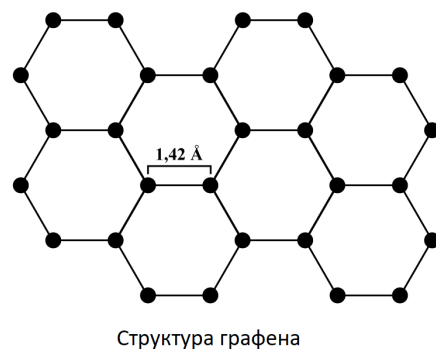
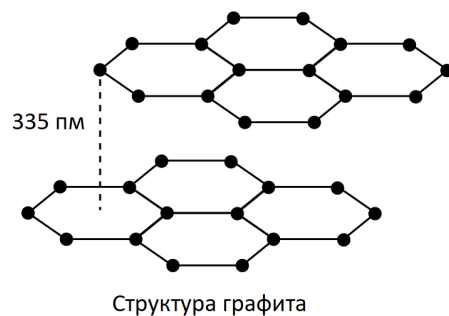
В ячейках электролиза на твердом оксиде используется оксид-ион-проводящая мембрана при рабочей температуре 700–1000 °С. На катоде происходит восстановление воды, а образующийся оксид-ион проходит через мембрану и окисляется до кислорода.

e) Напиши уравнения полуреакций, происходящих на аноде и катоде при электролизе на твердом оксиде. (2)

Задача 6. Поверхностная химия углерода (20 б)

Один из самых распространенных аллотропов углерода – графит. Он является кристаллическим материалом, который используется в аккумуляторах и ядерных реакторах, но также и в простых карандашах. На рисунке дана кристаллическая структура графита.

В 2004 году А. Гейм и К. Новоселов выделили особенно интересный аллотроп углерода – графен. Графен – это материал с выдающимися свойствами, среди которых отличная электропроводность и высокая прочность. Атомы углерода в графене образуют шестиугольную решетку, которая также присутствует в каждом слое графита.



Из графита как раз и возможно получить графен: силы, связывающие слои графита, намного слабее, чем химические связи внутри слоёв. Это и позволяет писать простым карандашом – при трении между графитовым стержнем и бумагой отделяются слои графена и остаются на бумаге.

a) Пусть цилиндрический графитовый стержень карандаша имеет высоту 11 см и диаметр 1,0 мм. Какую площадь можно покрыть одним слоем графена из этого карандаша? (1,5)

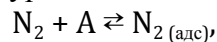
Для описания материалов с высоким соотношением площади к объёму часто используется т.н. удельная площадь поверхности, которая определяется как площадь внешней поверхности материала на 1 г материала. Удельная площадь поверхности обозначается символом σ .

b) Посчитай удельную площадь поверхности графена σ_r ($\text{м}^2/\text{г}$). (2)

Подсказка: площадь шестиугольника (с длиной стороны a) равна $A = \frac{3}{2}\sqrt{3}a^2$.

Удельная площадь поверхности графена намного выше, чем у других аллотропов углерода, и схожа по порядку величины только с активированным углём. Материалы с высокой удельной площадью могут адсорбировать (т.е. нековалентно связывать на поверхности) большое количество молекул. По этой причине такие материалы используются для очистки газов и жидкостей от примесей и для хранения газов в малом объёме.

Распространённый способ для оценки удельной площади поверхности – метод Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Определённую массу материала помещают в среду с газообразным азотом при разных давлениях и температуре 77 К (-196°C) и находят количества адсорбированного азота. Адсорбция азота – это обратимый равновесный процесс, т.е. адсорбированная молекула может снова десорбироваться (отделиться от поверхности). Обратимую адсорбцию азота описывает уравнение:



где A – свободный для адсорбции центр на поверхности активированного угля, а $\text{N}_{2(\text{адс})}$ – адсорбированная молекула азота.

В следующих подпунктах исследуем применение метода БЭТ используя для описания адсорбции т.н. модель Ленгмюра. По этой модели предполагается, что адсорбируемый газ образует на поверхности адсорбента максимально одинарный слой молекул. В состоянии равновесия соотношение адсорбированных и свободных молекул не меняется, хотя индивидуальные молекулы могут адсорбироваться и десорбироваться. Теория Ленгмюра также предполагает, что между адсорбированными молекулами отсутствуют взаимодействия они не могут перемещаться по поверхности между адсорбционными центрами. Уравнение Ленгмюра, описывающее степень заполнения поверхности адсорбентом θ как функцию давления адсорбируемого газа, дано как:

$$\theta = \frac{Kp}{1+Kp},$$

где θ – отношение количеств заполненных адсорбентом и всех центров адсорбции на поверхности, K – постоянная равновесия адсорбции и p – давление адсорбируемого газа над поверхностью материала. Постоянная равновесия реакции K для прямого процесса можно выразить как отношение скоростных постоянных прямого и обратного процесса. Скорости адсорбции и десорбции даны соответственно как r_a и r_d :

$$r_a = k_a p[A] \text{ и } r_d = k_d [\text{N}_{2(\text{адс})}],$$

где k_a и k_d – соответствующие постоянные скорости, $[A]$ и $[\text{N}_{2(\text{адс})}]$ – поверхностные концентрации ($1/\text{м}^2$) свободных и заполненных адсорбционных центров поверхности, соответственно.

c) Докажи используя выражениями скоростей процессов адсорбции и десорбции, а также данных в тексте допущений, что заполненность поверхности θ по теории Ленгмюра даётся уравнением $\theta = \frac{Kp}{1+Kp}$. (2)

d) Покажи с обоснованием **i)** какую форму принимает уравнение Ленгмюра при низком давлении адсорбируемого газа ($Kp \ll 1$) и **ii)** какое значение принимает θ при его высоком давлении ($Kp \gg 1$)? (1)

е) При помощи эксперимента нашли, что при температуре 77 К и давлении 71 кПа на 0,59 г активированного угля адсорбировалось 150 мг N_2 , а при 140 кПа – 190 мг. При помощи расчётов оцени удельную площадь поверхности данного образца активированного угля σ_a (m^2/g), если при 77 К одна молекула азота занимает на поверхности площадь 0,162 nm^2 . (3)

Пропитанный щёлочью (например NaOH) активированный уголь используется для фильтрации биогаза. Биогаз выделяется при разложении материала в бескислородной среде и используется как топливо. Однако, в нефильтрованном биогазе кроме подходящего для топлива вещества **X** и других примесей также содержится крайне ядовитое вещество **Y**, чья смесь с воздухом взрывоопасна. При горении вещества **Y** выделяется вызывающий кислотные дожди бинарный газ, соотношение массовых долей образующих элементов которого равно 1:1. Вещество **X** является парниковым газом и самым лёгким компонентом природного газа, используемого в качестве топлива.

f) Напиши уравновешенные реакции горения газов **X** и **Y**. (1)

g) Напиши уравнение реакции вещества **Y**, проходящей на поверхности активированного угля. (0,5)

Активированным углём можно также удалить растворённый в водопроводной воде хлор. Растворённый в воде хлор диспропорционирует при воздействии воды на два соединения: хлорноватистую кислоту (HOCl) и сильную бинарную кислоту. *Подсказка: в реакции диспропорционирования хлор ведёт себя как восстановитель и как окислитель одновременно.*

h) i) Напиши уравнение реакции диспропорционирования хлора в воде и ii) отметь степени окисления хлора во всех хлорсодержащих соединениях. (2)

Эффективность удаления хлора активированным углём зависит от уровня pH воды. Это следует из того, что хлорноватистая кислота – это слабая кислота и диссоциирует лишь частично. Уровень pH воды влияет на степень диссоциации кислоты. Диссоциация кислоты – обратимый равновесный процесс. По принципу Ле Шателье, при изменении внешнего фактора,

pH	%mol хлорноватистая кислота	%mol гипохлорит-ион
4	100	0
6	97	3
8	23	77
10	0	100

равновесие реакции всегда смещается в такую сторону прохождения реакции, которая уменьшает вызванное этим внешним фактором изменение в системе. Например, при добавлении одного из исходных веществ (увеличении его концентрации) ускоряется реакция между исходными веществами и концентрация продукта начинает из-за этого расти. В таблице приведены мольные доли хлорноватистой кислоты и гипохлорит-иона при разных уровнях pH и комнатной температуре.

i) Используя принцип Ле Шателье, обоснуй изменение соотношения молекул хлорноватистой кислоты и гипохлорит-иона при увеличении pH. (3,5)

Влияние pH на скорость фильтрации исходит из того, что активированный уголь взаимодействует с заряженными частицами слабее, чем с незаряженными. На поверхности активированного угля как молекулы, так и анионы кислоты восстанавливаются, однако молекула восстанавливается быстрее, чем анион. Допустим, что молекулы хлорноватистой кислоты восстанавливаются быстрее, чем ион в 3,0 раза быстрее.

i) Слабо кислотную воду (pH = 6) фильтровали, используя 4,5 г активированного угля с удельной площадью поверхности 2900 m^2/g . Слабо основную воду (pH = 8) фильтруют при помощи нового фильтра, применяющего активированный уголь с удельной площадью 3200 m^2/g . Сколько нового активированного угля (удельной площадью 3200 m^2/g) нужно было бы, чтобы фильтрация щелочной воды проходила с так же быстро, как и такое же количество кислотной воды? (3,5)

Предполагай, что pH не меняется во время фильтрации.