

Открытые соревнования химической олимпиады 2021/2022 учебного года
Старшая группа (9 и 10 классы)
1 октября 2022

1. Отапливаем дом (13 б)

В Эстонию пришли холодная погода и высокие счета за коммунальные услуги, поэтому химик Силлу решил пересмотреть отопительную систему своего дома.

Силлу живет в частном доме объемом 200 м^3 . Для упрощения предположим, что дом идеально утеплен и воздухообмен с окружающей средой не происходит.

a) Рассчитай массу воздуха, который содержится в доме при стандартных условиях.

$$P = 10^5 \text{ Па}, M_{\text{воздух}} = 28,96 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1} \text{ и } R = 8,314 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}. \quad (2)$$

Сейчас для отопления дома Силлу использует природный газ, упрощенный состав которого в процентах представляет 75% метана (CH_4) и 25% этана (C_2H_6).

b) Рассчитай, сколько моль метана и этана содержится в 1 кг природного газа. (1)

c) Напиши реакции горения метана и этана и расставь коэффициенты. (2)

Соединение	Энтальпия образования ($\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$)
CH_4	-74,53
C_2H_6	-83,75
CO_2	-393,47
H_2O	-285,83

d) Используя приведенную в таблице информацию, рассчитай теплоту сгорания метана и этана в расчете на 1 моль газа. Предположи, что горение происходит при стандартных условиях. (2)

e) Рассчитай количество тепла выделяемое при сгорании 1 кг природного газа. (1)

Силлу нравится, когда в доме температура воздуха составляет 20°C , а по его оценкам средняя температура в Эстонии зимой составляет -10°C .

f) Найди количество теплоту необходимой для того отопления дома Силла зимой до требуемой температуры. $Q = C_v \cdot \Delta T \cdot m$, где $C_v = 0,718 \text{ кДж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ и m это найденная в пункте **a)** масса воздуха. (1)

g) Рассчитай, сколько грамм природного газа нужно сжечь для достижения нужного количества тепла. (1)

Как альтернативу природному газу Силлу взвешивает покупку водородного отопительного элемента. Внутри отопительного элемента происходит следующая реакция: $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$, изменение энтальпии которого равняется энтальпии образования воды. Необходимый для реакции кислород можно получить из воздуха, а цена водорода составляет примерно $5,0 \text{ €}\cdot\text{кг}^{-1}$. В октябре 2022-ом года предсказывают биржевую цену природного газа примерно $5,7 \text{ €}\cdot\text{кг}^{-1}$.

h) Оцени, сколько евро сэкономил бы Силлу, если бы отапливал свой дом в октябре при помощи водородного отопительного элемента. Предположи, что Силлу прогревает дом один раз в день и ΔH каждый день одинакова. В октябре 31 день. (3)

2. Водород (9 б)

Европейский парламент считает водородные технологии одним из краеугольных камней достижения климатической нейтральности к 2050-ому году. В зависимости от метода производства, водород делят на зеленый, синий и серый.

Данные 2020-го года	Метод	Выброс парниковых газов на один кг H_2
Зеленый	Электролиз воды	~ 0
Серый	Паровая конверсия метана	9,3 кг CO_2
Синий	Паровая конверсия метана с захватом 70% CO_2	2,8 кг CO_2

Сталелитейная промышленность производит 10% мировых выбросов CO_2 , поскольку для топки

печей часто используется уголь или метан. В среднем при производстве одного кг стали выделяется 1,89 кг CO₂. Основной будущей альтернативой будет использование H₂ вместо угля. С другой стороны, водород также подходит для использования в крупногабаритных грузовиках, кораблях и авиации, где аккумуляторные технологии имеют слишком маленькую плотность энергии.

a) Рассчитай мировой ежегодный выброс CO₂ в тоннах, который возникает в результате производства 1877 Мт стали. (2)

Оцени, что будет менее загрязняющим окружающую среду с точки зрения выбросов CO₂, обычный автомобиль, работающий на 95-ом бензине (упрощенно C₈H₁₈) или электромобиль, работающий на сером водороде? Электромобиль расходует на прохождение 100 км в среднем 0,76 кг H₂, а бензиновый мотор 4,10 кг C₈H₁₈.

b) Рассчитай массу CO₂, которая соответствует затратам на 10 км пройденный на **i)** сером H₂ и **ii)** C₈H₁₈. (2)

Энергетическая плотность водорода составляет 120 МДж·кг⁻¹, в то время как для Li-ионных аккумуляторов - 900 кДж·кг⁻¹. Допустим, что КПД выработки водорода составляет 60%, а соотношение массы водородного бака и сохраненного водорода равно 19:1. Потерями хранения энергии в аккумуляторе пренебрежем.

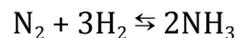
c) Рассчитай, сколько должен весить **i)** аккумуляторный бак и **ii)** системы хранения водородного бака грузовика, чтобы пройти дистанцию, соответствующую потреблению 3,0 ГДж. (2)

В лаборатории (20°C) стоит баллон водорода объемом 50,0 дм³ под давлением 50,0 атм, вентиль которого протекает со скоростью 5,0·10¹⁷ молекул в секунду.

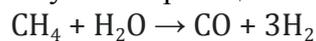
d) Оцени, как быстро баллон полностью “опустошится”. Предположи, что водород ведет себя, как идеальный газ, а $R = 8,314 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ (3)

3. Производство азотной кислоты (10 б)

Одним из важнейших направлений использования водорода является синтез аммиака, который является основой для производства удобрений. Синтез аммиака осуществляется по так называемому процессу Haber–Boschi, где при высоком давлении и температурах происходит следующая реакция:



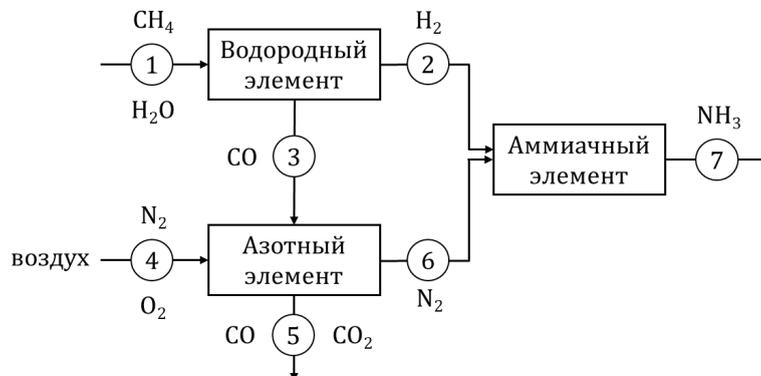
Необходимый для процесса водород получаю из реакции метана и воды:



Азот получают из воздуха, из которого удаляют кислород, используя полученный CO:



Все описанные реакции проводят в каталитическом реакторе, схема которого такова:



Предположи, что в описанном процессе все исходные вещества реагируют полностью. Массовый процент азота в воздухе равен 80%. Поток аммиака в позиции ⑦ равен $v_7(\text{NH}_3) = 1000 \text{ моль}\cdot\text{с}^{-1}$.

a) Рассчитай поток следующих вещества в описанном реакторе (единица измерения моль·с⁻¹):

(4)

$v_1(\text{CH}_4)$ поток метана в позиции ①

$v_1(\text{H}_2\text{O})$ поток воды в позиции ①

$v_2(\text{H}_2)$ поток водорода в позиции ②

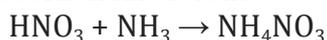
$v_3(\text{CO})$ поток монооксида углерода в позиции ③

$v_4(\text{O}_2)$ поток кислорода в позиции ④

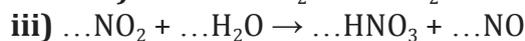
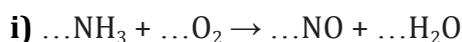
$v_5(\text{CO})$ поток монооксида углерода в позиции ⑤

$v_6(\text{N}_2)$ поток азота в позиции ⑥

Одним из самых распространенных удобрений является нитрат аммония (NH_4NO_3), который получают путем реакции аммиака с азотной кислотой:



Необходимую для реакции азотную кислоту тоже можно получить из аммиака, для этого используют процесс, разработанный химиком Вильгельмом Оствальдом, который трудился в Тартуском Университете. В процессе Оствальда азотную кислоту получают в результате трех реакций:



b) Расставь коэффициенты в реакциях получения азотной кислоты **i-iii**. (3)

Выделяющийся в реакции **iii** NO повторно используют в реакции **ii**.

c) Напиши суммарное уравнение реакции получения азотной кислоты из аммиака. (1)

d) Рассчитай концентрацию (c) HNO_3 и pH раствора после реакции **iii**, если выделилось 56 см^3 газа NO и объем воды составляет $0,20 \text{ дм}^3$. Предположим, что реакция прошла при стандартных условиях и образовавшаяся HNO_3 диссоциирует полностью. (2)

4. Суперкислоты (10 б)

Суперкислотами называют смеси веществ, которые более кислотные, чем 100%-ный раствор серной кислоты. Одну из сильнейших суперкислот получают путем реакции галогеноводорода (HX) с галогенидом элемента Y (YX_n). При автопротолизе растворителя HX образуются катион **A** и анион X^- , который соединяется с молекулой или молекулами YX_n , образуя ионы **B** ($M = 235,8 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$), **C** ($M = 452,60 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$) и **D** ($M = 669,40 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$). В ионах **B-D** каждый атом Y окружен 6 атомами X и степень окисления Y равна V . Из полученной ионов возможно осадить соли **E** и **F**, в чьих брутто формулах будет 12 и 13 атомов X соответственно. Данная смесь ионов известна как суперкислота **G**, в упрощенной брутто формуле которой 7 атомов X .

a) Определи элементы Y и X . (2)

b) Напиши брутто формулы ионов **A-D**. (4)

c) Нарисуй структурную формулу иона **C**. (1)

d) Напиши брутто формулы солей **E** и **F** и суперкислоты **G**. (3)

5. Химия лантаноидов (10 б)

Лантаноидами называют химические элементы с атомными номерами 57-71 и обозначают общим символом Ln . Из-за схожих химических свойств лантаноиды часто встречаются в минералах в виде смесей и их изоляция остается большим вызовом.

Большинство лантаноидов встречается в соединениях в степени окисления +3, однако Eu и Yb часто встречаются и в степени окисления +2. Ce , Pr и Tb в присутствии сильного окислителя могут образовывать соединения, в которых их степень окисления равна +4.

a) Сколько 4f, 5d и 6s электронов имеют ионы Eu^{2+} , Lu^{2+} и Ce^{2+} ? (3)

Одним из способов производства металлических лантаноидов является осаждение ионов лантаноидов из раствора с оксалевой кислотой и обработка полученной соли по следующей схеме:



b) Напиши уравнения реакций I–III и расставь коэффициенты. (4)

Для получения хлорида лантаноида в качестве исходного вещества подходит Ln_2O_3 .

c) Уравняй обобщенные реакции получения хлоридов Ln^{2+} :



Полученный в реакции II CeF_3 можно дополнительно окислить в присутствии газообразного F_2 .

d) Закончи уравнение окисления CeF_3 и расставь коэффициенты:



6. Неизвестный лантаноид (11 б)

Химик Силлу анализировал минеральный образец, в состав которого входила соль ZPO_4 лантаноида **Z** и соль $\text{X}_3(\text{PO}_4)_4$ радиоактивного элемента **X**. Для того, чтобы определить, с какими элементами химик имеет дело, Силлу добавил к смеси солей основание **A**, содержащее щелочной металл **M**, в результате чего в осадок выпало соединение **B** (массовый процент кислорода $w_0 = 23,65\%$), содержащее элемент **Z** и соединение **C** ($w_0 = 21,33\%$), содержащее элемент **X**, а в растворе осталась соль **D** ($w_0 = 39,04\%$). Силлу отделил полученный осадок и обработал его соляной кислотой, в результате чего из соединения **B** получился растворимый в воде комплекс **E**, имеющий формулу $[\text{ZCl}_2(\text{H}_2\text{O})_n]\text{Cl}$ ($w_0 = 26,20\%$), соединение **C** однако осталось в твердой форме. После этого Силлу высушил полученный раствор в вакуумной печи и взвесил полученный комплекс **E**, масса которого составила 0,0410 г.

a) Определи элементы **X**, **Z** и **M**. (3)

b) Напиши формулы соединений **A–D**. (4)

c) Рассчитай количество молекул воды n и координационное число лантаноида **Z** в комплексе **E**. (2)

Наконец Силлу решил использовать полученный комплекс **E**, чтобы получить соль ZCl_2 .

d) Рассчитай, сколько мг чистого лантаноида **Z** должен добавить к полученному гидрату **E**, чтобы восстановительная реакция прошла в стехиометрическом соотношении. (2)

7. Комплексы лантаноидов (9 б)

В водном растворе лантаноиды образуют аквакомплексы $([\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+})$, для которых характерен координационное число 8 и 9. В водном растворе более стабильными являются комплексы лантаноидов с лигандами, которые могут заменять сразу несколько молекул воды (то есть лиганды с несколькими координирующими атомами). Например, особенно стабильными являются комплексы лантаноидов с ионом этилендиаминтетрауксусной кислоты (EDTA^{4-}), который имеет сразу 6 координирующих атомов: два атома азота, входящих в состав аминогруппы и четыре кислорода, входящих в состав карбоксильной группы.

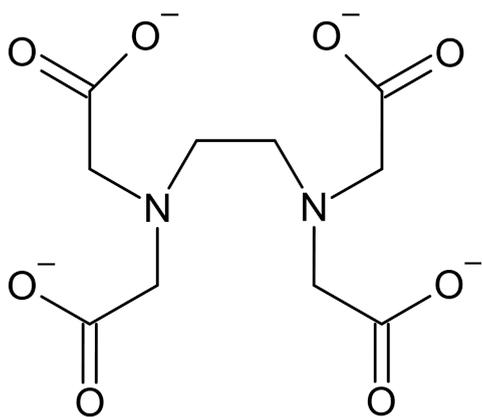


Рисунок 1. Структура лиганда (EDTA)⁴⁻

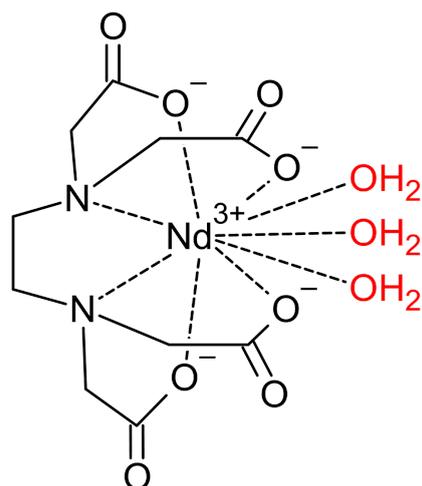


Рисунок 2. Структура комплекса Nd³⁺ и EDTA, [Nd(EDTA)(H₂O)₃]⁻. (EDTA)⁴⁻ заменил шесть молекул воды в из сольватного покрытия Nd³⁺.

Помимо количества координирующих атомов, на стабильной комплексов лантаноидов влияет структура лигандов: циклические лиганды в общем стабильнее, чем лиганды с открытой цепью.

a) Расположи следующие лиганды (R) в порядке возрастания стабильности их комплексов LnR(H₂O)_n. (6)

b) Определи значение коэффициента n в комплексах LnR(H₂O)_n, если Nd³⁺ реагирует с данными лигандами в молярном соотношении 1:1. Предположи, что координационное число Nd³⁺ в каждом комплексе будет таким же, как в комплексе [Nd(EDTA)(H₂O)₃]⁻. (3)

8. Сияние Европия (8 б)

Европий является одним из самых редких металлов на Земле, который входит в число критически важного сырья в Европейском Союзе. Свойство европия излучать свет под воздействием электрического тока, то есть электролюминесценция, десятилетиями используется в световых диодах. Кроме того, люминесцентные соли европия добавляют в краски, чтобы помечать бумажные деньги и защитить их подделывания.

Одним из способов получения металлического европия является электролиз EuCl_3 или его гидрата, в течение которого на катоде выпадает в осадок Eu а на аноде образуется газообразный хлор.

a) Рассчитай, сколько часов потребуется для производства 10 г Eu , если сила тока электролиза составляет $0,20$ А. $F = 96485$ Кл·моль⁻¹. (2)

b) Рассчитай, сколько дм³ хлора выделится на катоде при производстве 10 г Eu . Электролиз проходит при стандартных условиях. (1)

Полученный европий можно повторно использовать для синтеза новых солей и люминесцентных комплексов. Например ионы европия комплекс с представленным на рисунке соединением **R**:

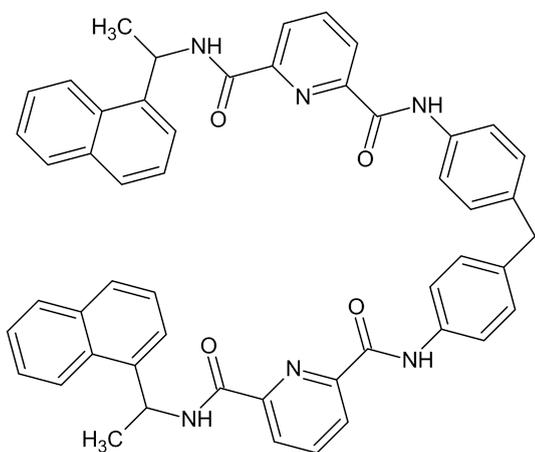


Рисунок 1. Структура лиганда **R**

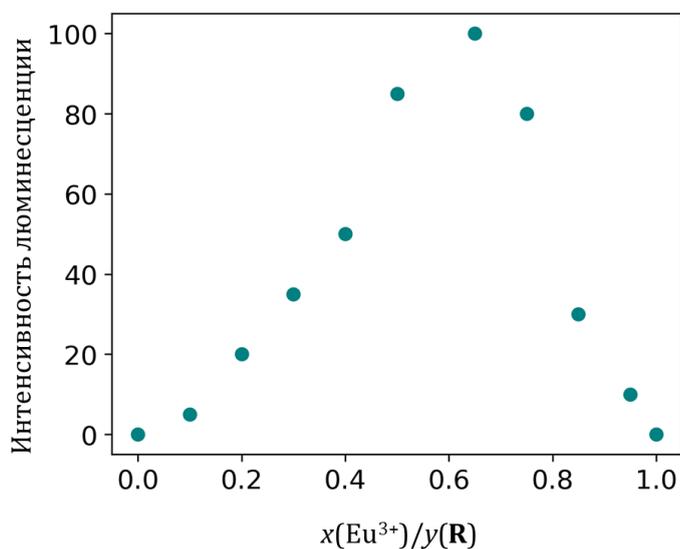


Рисунок 2. Измерение люминесценции раствора, содержащего Eu^{3+} и **R**. Молярное соотношение Eu^{3+} дано относительно **R**.

Если добавить ионы европия в нужном соотношении, образуется люминесцентный комплекс $\text{Eu}_x\mathbf{R}_y$. Если ионы Eu^{3+} в растворе находятся в избытке, вокруг ионов Eu^{3+} образуется сольватная оболочка и люминесценция снижается (Рисунок 2).

c) Используя приведенный график, определи целые числа x и y в брутто формуле комплекса $\text{Eu}_x\mathbf{R}_y$. (2)

d) Учитывая полученное соотношение x и y , определи координационное число Eu в данном комплексе. (2)

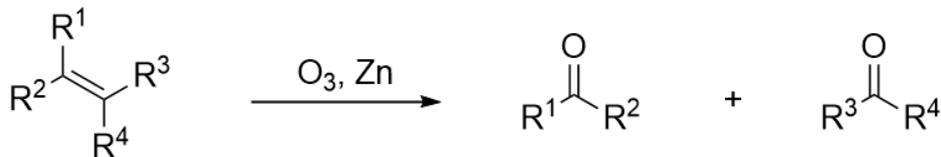
*Подсказка: в образовании комплекса участвуют только атомы азота лиганда **R** и межметаллическая связь отсутствует.*

e) Учитывая полученное координационное число Eu , рассчитай, сколько молекул воды поместится в сольватную оболочку EuR^{3+} . (1)

Если у тебя не получилось найти в пункте d) координационное число, то предположи, что оно равно 8.

9. Озонолиз (10 б)

Озон используют для разрыва двойной связи углерод-углерод в присутствии слабого восстановителя (например цинк). Данный процесс - озонолиз - происходит в соответствии с описанной схемой.



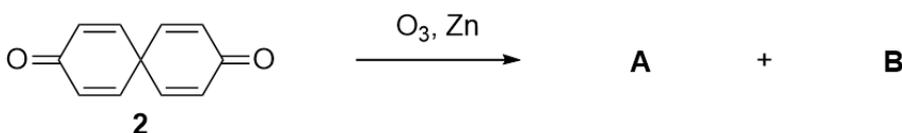
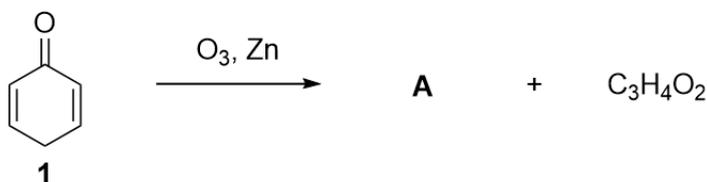
где R^{1-4} могут быть одинаковыми или разными заместителями, например H или CH_3

До разработки современных методов анализа, озонолиз использовали для определения структуры веществ, в ходе которого на основе известных фрагментов было возможно определить исходную структуру вещества.

- a) Выбери метод(ы), при помощи которых можно более точно определить структуру молекул.
- (2)
- (1) Калориметрия
(2) Спектроскопия (^{13}C NMR)
(3) Микроскопия
(4) Масс-спектрометрия

В результате приведенного в схеме озонолиза соединения **1** образуются соединения **A** и малоновый диальдегид с брутто формулой $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$, а при озонолизе соединения **2** образуются соединения **A** и **B**.

- b) Нарисуй структурные формулы соединений **A** и **B**. (2)



- c) Определи брутто формулу углеводорода **3**, если при его озонолизе образуется две молекулы **A** и две молекулы **B**. (2)
- d) Соединения **A** и **B** возникают также в результате озонолиза соединений **C** и **D**. Соединения **C** и **D** симметричные: у обоих есть несколько плоскостей симметрии, два идентичных цикла и четыре карбонильных группы. Нарисуй структурные формулы соединений **C** и **D**. (2)



- e) Если вместо Zn использовать сильный восстановитель (например NaBH_4), то вместо соединений **A** и **B** образуются вещества **E** и **F** соответственно. Нарисуй структурные формулы соединений **E** и **F**. (2)