



## Химия для школьников

Химия

Категория участников: школьники 7-11 классов

Блок теоретических заданий по **химии для школьников 7-11 классов** включает задачи разной сложности. Для повышения вероятности прохождения на очный тур Вам желательно решить задачи не только по химии, но и по физике, биологии, математике, чтобы набрать больше баллов. Дополнительные баллы будут начислены за прохождение тестов [викторин по предметам](#). Все прошедшие на очный тур обязательно решают задачи по всем четырем предметам.

### Задания

#### 1. Синтез нанопорошка

Два простых вещества X и Y взаимодействуют друг с другом с образованием Z. Однако такой способ не позволяет получить вещество Z в виде наноразмерного порошка. Для получения нанопорошка Z использовали реагент X<sub>2</sub>, который получили растворением X в кислоте X<sub>1</sub>...

#### 2. Синтез в сверхкритической воде

Сверхкритические флюиды служат прекрасной средой для проведения синтеза наночастиц различных классов. Один из перспективных катодных материалов D в виде наночастиц предложено получать взаимодействием реагентов A и B в сверхкритической воде при 390°C и давлении 230 атм...

#### 3. Превращение минерала в наночастицы

Серый, блестящий минерал при измельчении превращается в черный порошок, устойчивый к действию воды и кислот-неокислителей. Для переработки навеску минерала X массой 5.6 г поместили в стальной реактор объемом 3.0 л, заполненный кислородом...

#### **4. Нитрид кремния**

Нитрид кремния можно получить методом химического осаждения из газовой фазы, где реагентами служат силан и аммиак, взятые в стехиометрическом соотношении. В результате такого процесса, протекающего в герметичном сосуде объемом 1.0 л ( $V = \text{const}$ )...

#### **5. Нанонити**

Одним из методов получения наноматериалов является темплатный синтез, то есть формирование наночастиц в специально подготовленном шаблоне. Примером может служить электрохимическое осаждение нанонитей никеля в порах анодного оксида алюминия...

#### **6. Графеновые мембраны**

Известно, что оксид графена, синтезированный методом Хаммера (окислением графита перманганатом калия в присутствии серной кислоты и нитрата натрия), является перспективным мембранным материалом, поскольку он имеет малую толщину и содержит дефекты в виде пор...

#### **7. Желтое вещество**

Школьник нашел ампулу без этикетки с желтыми кристаллами игольчатой формы. Масса навески составила 3.2 г. В перчаточном боксе в атмосфере азота была взята навеска 1.0 г. Навеска перенесена в пробирку растворена в азотной кислоте (объем 10 мл, концентрация 40 масс.%)...

#### **8. Золотое безумие**

Гальванические методы формирования покрытий знакомы многим по предметам бытовой продукции, однако имеют высокую значимость также в производстве техники и промышленного оборудования, изделий для военных применений...

#### **9. Древнерусские пигменты**

Среди множества пигментов, применявшихся древнерусскими мастерами, были минеральные красители разных цветов. Найденный в деревне в Ярославской области черепок глиняного горшочка был изрядно потерт, однако рисунок на его поверхности сохранился...

## 10. Синтез двух фуллеренов

В некотором реакторе при температуре  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  в атмосфере инертного газа был проведен синтез смеси двух фуллеренов  $\text{C}_{n1}$  и  $\text{C}_{n2}$ . Помимо них, полученная смесь продуктов содержит еще два продукта:  $\text{A}_1$  и  $\text{A}_2$ . Навеска такой смеси сгорает без остатка с образованием двух газов X и Y...



## Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

### Задача 1. Синтез нанопорошка

Два простых вещества X и Y взаимодействуют друг с другом с образованием Z. Однако такой способ не позволяет получить вещество Z в виде наноразмерного порошка.

Для получения нанопорошка Z использовали реагент X<sub>2</sub>, который получили растворением X в кислоте X<sub>1</sub>. При этом наблюдалось выделение бурого газа X<sub>3</sub>, а раствор после кипячения обесцветился. Из раствора выделили бесцветные кристаллы X<sub>2</sub>. Из 1.0 г X получено 1.57 г X<sub>2</sub> (выход реакции составил 99.7%).

Вещество Y для синтеза нанопорошка растворили в растворе гидроксида натрия, полученный раствор выпарили и нагревали в токе водорода до постоянной массы. Полученное при этом вещество Y<sub>1</sub> растворили в воде. Из 1.0 г Y образуется 2.4 г Y<sub>1</sub> (суммарный выход реакций синтеза Y составил 98.5%).

Синтез нанопорошка Z осуществляли следующим образом. К раствору X<sub>2</sub> добавили цитрат натрия, а затем прилили к нему при перемешивании избыток раствора Y<sub>1</sub>. Образующийся продукт отделили центрифугированием. Он состоял из частиц размером 500 нм.

1. Назовите неизвестные вещества, запишите уравнения реакций. **(6 баллов)**
2. Какую роль играет цитрат натрия в синтезе нанопорошка Z? **(1 балл)**
3. При использовании недостатка реагента Y<sub>1</sub> образуется порошок, представляющий собой смесь двух веществ. Выскажите предположения о том, какие это вещества. Запишите уравнение реакции. **(2 балла)**
4. Какое применение находит нанопорошок Z? **(1 балл)**

**Всего – 10 баллов**



## Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

### Решение задачи 1. Синтез нанопорошка

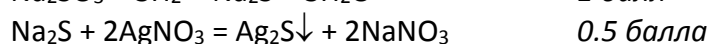
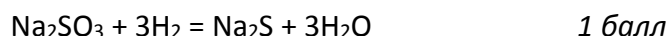
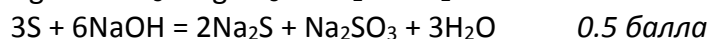
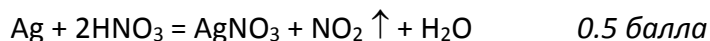
1. X – Ag, X1 – HNO<sub>3</sub>, X2 – AgNO<sub>3</sub>, X3 – NO<sub>2</sub>

Y – S, Y1 – Na<sub>2</sub>S

Z – Ag<sub>2</sub>S

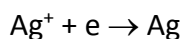
Каждое вещество – 0.5 балла

Уравнения реакций:



2. Цитрат образует комплекс с ионами серебра, за счет этого он понижает концентрацию ионов серебра в растворе. Это способствует постепенному образованию наночастиц сульфида серебра.

3. При недостатке сульфида часть ионов серебра остается в форме цитратного комплекса и претерпевает постепенное восстановление до металла.



Любое разумное уравнение восстановления ионов серебра до металла – 1 балл.

Образуется смесь сульфида серебра и серебра. 1 балл

4. Нанокристаллический Ag<sub>2</sub>S используется как полупроводниковый фотолюминесцентный материал.



## Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

### Задача 2. Синтез в сверхкритической воде

Сверхкритические флюиды служат прекрасной средой для проведения синтеза наночастиц различных классов. Один из перспективных катодных материалов D в виде наночастиц предложено получать взаимодействием реагентов A и B в сверхкритической воде при 390°C и давлении 230 атм. Реагент A представляет собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Его получают действием на вещество X азотной кислоты. Из 7.4 г X образуется 24.6 г A и выделяется газ объемом 2.24 л (н.у.), вызывающий помутнение известковой воды. При выдерживании A в эксикаторе над фосфорным ангидридом его масса уменьшается на 43.9%. Реагент B представляет собой кристаллический порошок зеленого цвета, который при подкислении пахнет уксусом. Синтез проводят путем смешения равных объемов 0.1 М растворов A и B. После завершения синтеза полученный продукт D отделяют фильтрованием. В состав D входят три элемента, среди них – два металла с массовыми долями 6.61% и 61.58%.

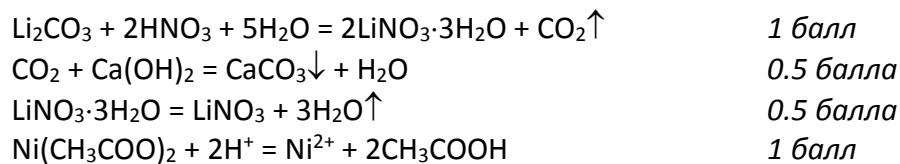
1. Определите неизвестные вещества X, A, B, D, запишите уравнения реакций. При выводе формулы вещества D используйте точные значения атомных масс элементов, округленные до сотых. **(8 баллов)**
2. Опишите действие устройства, в котором используются материалы класса вещества D. **(2 балла)**

**Всего – 10 баллов**



**Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)**  
**Решение задачи 2. Синтез в сверхкритической воде**

1. X –  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  *1 балл*  
A –  $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  *1 балл*  
B –  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  *1 балл*  
D –  $\text{Li}_{0,95}\text{Ni}_{1,05}\text{O}_2$  *2 балла*



2.  $\text{LiCoO}_2$  используется в качестве катодного материала в литий-ионных аккумуляторах.



## Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

### Задача 3. Превращение минерала в наночастицы

Серый, блестящий минерал при измельчении превращается в черный порошок, устойчивый к действию воды и кислот-неокислителей. Для переработки навеску минерала X массой 5.6 г поместили в стальной реактор объемом 3.0 л, заполненный кислородом при атмосферном давлении и температуре 20 °С и нагрели. После охлаждения реактора до прежней температуры давление в нем составило 58.7 кПа. На стенках сосуда было обнаружено 5.04 г вещества Y.

Газ Z, образовавшийся в реакторе в ходе нагревания минерала X, дает осадок с известковой водой и обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия.

Для синтеза наночастиц вещества X поступили следующим образом. Вещество Y нагревали в трубчатом реакторе в токе водорода до тех пор, пока его масса не перестала уменьшаться. Затем водород вытеснили угарным газом и продолжали нагревание до тех пор, пока масса порошка не увеличилась в 2.75 раза. Полученный продукт D ввели в реакцию с суспензией серы в толуоле.

1. Определите неизвестные вещества (подтвердите расчетами), запишите уравнения реакций. **(8 баллов)**
2. Назовите минерал X (тривиальное название). **(0.5 балла)**
3. Какое применение находят наночастицы вещества X? **(0.5 балла)**
4. Какие другие способы получения наночастиц X из минерала X вам известны (не менее двух)? **(1 балл)**

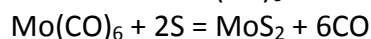
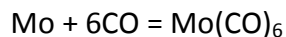
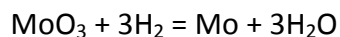
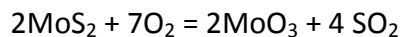
**Всего – 10 баллов**





**Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)**  
**Решение задачи 3. Превращение минерала в наночастицы**

1. X – MoS<sub>2</sub>  
Y – MoO<sub>3</sub>  
Z – SO<sub>2</sub>  
D – Mo(CO)<sub>6</sub>



*Каждое вещество и каждое уравнение – по 1 баллу.*

2. Минерал MoS<sub>2</sub> – молибденит.
3. Дисульфид молибдена (наночастицы) используют как катализатор (гидродесульфуризация, фотокатализ), а также в виде сухой смазки.
4. Другие способы получения наночастиц MoS<sub>2</sub> – механическое расщепление при помощи скотча, через интеркаляцию лития и обработку водой.



## Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

### Задача 4. Нитрид кремния

Нитрид кремния можно получить методом химического осаждения из газовой фазы, где реагентами служат силан и аммиак, взятые в стехиометрическом соотношении. В результате такого процесса, протекающего в герметичном сосуде объёмом 1.0 л ( $V = \text{const}$ ) при температуре 800 °С, образуется плёнка из  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

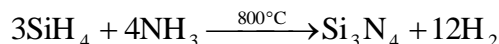
1. Напишите уравнение химической реакции. **(2 балла)**
2. Уменьшится или увеличится давление в сосуде в результате данной реакции? Объясните. **(1 балл)**
3. Определите толщину образовавшейся однородной плёнки, если давление в системе изменилось на 50 Па, а весь продукт сформировался только на специальной подложке площадью 10 см<sup>2</sup>. Плотность нитрида кремния равна 3.44 г/см<sup>3</sup>. **(7 баллов)**

**Всего – 10 баллов**



## Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур) Решение задачи 4. Нитрид кремния

1. Уравнение реакции:



2. Поскольку на 7 моль газообразных реагентов образуется 12 моль газообразных продуктов, давление в сосуде возрастает.

3. Обозначим количество вступившего в реакцию силана  $x$  моль. Тогда по уравнению из п.1 количество аммиака равно  $\frac{4x}{3}$  моль, количество водорода  $4x$  моль, а количество нитрида кремния  $\frac{x}{3}$  моль. Поскольку при заданной температуре газообразными веществами являются только силан, аммиак и водород, то полное изменение количества газов составляет

$$\Delta v = 4x - \left( x + \frac{4x}{3} \right) = \frac{5x}{3} \text{ моль.}$$

По уравнению Клапейрона- Менделеева

$$\Delta v = \frac{\Delta p \cdot V}{RT}$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \frac{5x}{3} &= \frac{\Delta p \cdot V}{RT} \\ x &= \frac{3 \cdot \Delta p \cdot V}{5RT} \\ x &= \frac{3 \cdot 50 \text{ Па} \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3}{5 \cdot 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot (800 + 273) \text{ К}} = 3,36 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \end{aligned}$$

Количество образовавшегося нитрида кремния:

$$v(\text{Si}_3\text{N}_4) = \frac{3,36 \cdot 10^{-6} \text{ моль}}{3} = 1,12 \cdot 10^{-6} \text{ моль}$$

Масса нитрида кремния:

$$m(\text{Si}_3\text{N}_4) = 1,12 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot 140 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 1,57 \cdot 10^{-4} \text{ г}$$

С одной стороны, объём нитрида кремния равен

$$V = Sh$$

С другой стороны, объём нитрида кремния равен

$$V = \frac{m}{\rho}$$

Следовательно,

$$h = \frac{m}{\rho S}$$

$$h(\text{Si}_3\text{N}_4) = \frac{1,57 \cdot 10^{-4} \text{ г}}{3,44 \frac{\text{г}}{\text{см}^3} \cdot 10 \text{ см}^2} \approx 46 \text{ нм}$$

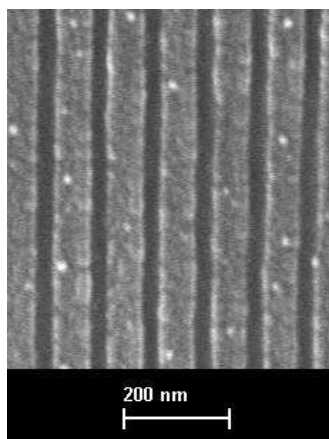
**Всего – 10 баллов**



## Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

### Задача 5. Нанонити

Одним из методов получения наноматериалов является темплатный синтез, то есть формирование наночастиц в специально подготовленном шаблоне. Примером может служить электрохимическое осаждение нанонитей никеля в порах анодного оксида алюминия – материала с цилиндрическими нанопорами одного диаметра.



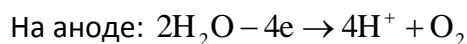
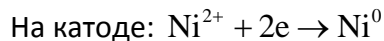
1. Определите массу образовавшегося металлического никеля, если на его восстановление из раствора  $\text{NiSO}_4$  потребовалось 25 Кл. Напишите уравнения реакций на катоде и аноде, а также суммарное уравнение реакции. **(4 балла)**
2. Оцените, какому количеству нанонитей это соответствует, если электроосаждение проводили в пористую плёнку площадью  $1 \text{ см}^2$ , а диаметр пор равен 40 нм. Плотность пористого оксида  $3.2 \text{ г/см}^3$ , плотность сплошного оксида  $3.6 \text{ г/см}^3$ . Все нанонити целиком заполняют объём занимаемой поры. **(3 балла)**
3. Рассчитайте длину синтезированных нанонитей. **(2 балла)**
4. Предложите метод извлечения полученных нанонитей из оксидной матрицы. **(1 балл)**

**Всего – 10 баллов**



**Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)**  
**Решение задачи 5. Нанонити**

1. Уравнения реакций:



Массу образовавшегося никеля можно найти по закону Фарадея:

$$m = \frac{M \cdot Q}{n \cdot F} = \frac{58,69 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 25 \text{ Кл}}{2 \cdot 96485 \frac{\text{Кл}}{\text{моль}}} = 7,6 \text{ мг}$$

2. Так как отличие плотностей сплошного и пористого оксидов обусловлено наличием пор, то можно составить следующее уравнение:

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{m_{\text{оксида}}}{m_{\text{пористой плёнки}}} = \frac{\rho_{\text{оксида}} \cdot V_{\text{оксида}}}{\rho_{\text{пористой плёнки}} \cdot V_{\text{пористой плёнки}}} = \\ &= \frac{\rho_{\text{оксида}}}{\rho_{\text{пористой плёнки}}} \cdot \frac{V_{\text{пористой плёнки}} - V_{\text{пор}}}{V_{\text{пористой плёнки}}} = \frac{\rho_{\text{оксида}}}{\rho_{\text{пористой плёнки}}} \cdot \left( 1 - \frac{\pi r^2 L n}{S_{\text{пористой плёнки}} L} \right) \\ \Rightarrow n &= \frac{S_{\text{пористой плёнки}}}{\pi r^2} \left( 1 - \frac{\rho_{\text{пористой плёнки}}}{\rho_{\text{оксида}}} \right), \end{aligned}$$

где  $r$  – радиус пор,  $L$  – длина пор (в случае цилиндрических пор она равна толщине оксидной плёнки),  $n$  – количество пор,  $S_{\text{пористой плёнки}}$  – площадь плёнки.

Таким образом,

$$n = \frac{1 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2}{3,14 \cdot \left( \frac{40}{2} \cdot 10^{-9} \text{ м} \right)^2} \left( 1 - \frac{3200 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}}{3600 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}} \right) \approx 8,8 \cdot 10^9 \text{ нанонитей}$$

3. Массу никеля можно вычислить, зная объём всех пор:

$$m = \rho_{\text{Ni}} V_{\text{пор}},$$

где  $V_{\text{пор}}$  – суммарный объём всех нанонитей, равный объёму всех пор (так как нити целиком заполняют объём занимаемой поры),  $\rho_{\text{Ni}}$  – плотность никеля ( $8900 \text{ кг/м}^3$ ).

Объём всех пор можно рассчитать как

$$V_{\text{пор}} = \pi r^2 L n.$$

Следовательно,

$$m = \rho_{Ni} \pi r^2 L n$$

$$L = \frac{m}{\rho_{Ni} \pi r^2 n}$$

$$L = \frac{7,6 \cdot 10^{-6} \text{ кг}}{8900 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \cdot 3,14 \cdot \left( \frac{40}{2} \cdot 10^{-9} \text{ м} \right)^2 \cdot 8,8 \cdot 10^9} \approx 77 \text{ мкм}$$

4. Поскольку механически извлечь синтезированные нанонити из оксидной матрицы не представляется возможным, необходимо применить химический метод, а именно растворить оксид алюминия в щёлочи, например, в гидроксиде натрия. Растворять оксидную плёнку в кислоте нельзя, так как при этом растворятся и нанонити.







## Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

### Задача 6. Графеновые мембраны

Известно, что оксид графена, синтезированный методом Хаммерса (окислением графита перманганатом калия в присутствии серной кислоты и нитрата натрия), является перспективным мембранным материалом, поскольку он имеет малую толщину и содержит дефекты в виде пор диаметром в единицы нанометров.

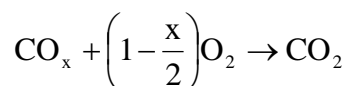
1. Какие ионы ( $\text{Na}^+$  или  $\text{Cl}^-$ ) преимущественно будут проникать через такую мембрану, разделяющую водный раствор  $\text{NaCl}$  и дистиллированную воду? Объясните. **(2 балла)**
2. Можно ли полностью разделить хлорид-анионы и катионы металла с помощью подобной мембраны в случае 0,1 М водных растворов:
  - а) хлорида калия,
  - б) хлорида лития?Ответы обоснуйте. **(2 балла)**
3. Определите формулу оксида графена, полученного методом Хаммерса, если для полного сгорания 145,5 мг синтезированного оксида необходимо 132,7 мл кислорода (условия нормальные). **(6 баллов)**

**Всего – 10 баллов**



**Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)**  
**Решение задачи 6. Графеновые мембраны**

1. Поскольку диаметр пор (единицы нанометров) превышает размеры обоих ионов, на их разделение будет влиять в основном фиксированный заряд на краях дефектов. Полученный методом Хаммерса оксид графена в водной среде содержит карбоксильные группы, которые находятся в депротонированном состоянии при нейтральных значениях pH. Следовательно, в водном растворе NaCl и дистиллированной воде края дефектов будут заряжены отрицательно, поэтому проникать через них будут преимущественно катионы Na<sup>+</sup>.
2. Полностью разделить катионы и анионы нельзя ни в случае KCl, ни в случае LiCl. Поскольку любой раствор должен быть электрически нейтральным, преимущественное проникновение катионов соли через мембрану приведёт к противотоку ионов H<sup>+</sup>, концентрация которых значительно ниже. Поэтому разделение ионов оказывается ограниченным.
3. Обозначим формулу оксида графена CO<sub>x</sub> и запишем уравнение реакции его полного сгорания:



Согласно уравнению реакции, количество сгоревшего оксида графена равно

$$v(\text{CO}_x) = \frac{v(\text{O}_2) \cdot 1}{1 - \frac{x}{2}} = \frac{0,1327 \text{ л}}{\left(1 - \frac{x}{2}\right) \cdot 22,4 \frac{\text{л}}{\text{моль}}} = \frac{0,1327}{\left(1 - \frac{x}{2}\right) \cdot 22,4} \text{ моль}$$

В то же время, по условию задачи

$$v(\text{CO}_x) = \frac{m(\text{CO}_x)}{12 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 1 + 16 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot x} = \frac{0,1455}{12 + 16x} \text{ моль}$$

Таким образом,

$$\frac{0,1327}{\left(1 - \frac{x}{2}\right) \cdot 22,4} = \frac{0,1455}{12 + 16x}$$

$$x = 0,444$$

Следовательно, формула оксида CO<sub>0,444</sub> или C<sub>2,25</sub>O.



## Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

### Задача 7. Желтое вещество

Школьник нашел ампулу без этикетки с желтыми кристаллами игольчатой формы. Масса навески составила 3.2 г. В перчаточном боксе в атмосфере азота была взята навеска 1.0 г. Навеска перенесена в пробирку растворена в азотной кислоте (объем 10 мл, концентрация 40 масс.%). Раствор приобрел бурую окраску. При добавлении в пробирку 2 мл четыреххлористого углерода органическая фаза окрашивается в желтый цвет, а водный раствор становится практически бесцветным.

Опытным путем школьником установлено, что при добавлении к оставшейся порции избытка водного раствора сульфида аммония или тиомочевины наблюдается выпадение кристаллов черного цвета массой около 0.4 г, а при добавлении к такому же водному раствору 2 мл 1 М раствора иодида калия формируются желтые кристаллы массой 0.79 г.

Было установлено, что разложение желтого вещества происходит при температуре 690-700 К. При взаимодействии с подкисленным раствором  $K[Vi_4]$  выпадает красный осадок. После этих наблюдений школьник вычислил состав желтого вещества.

Известно, что из желтого вещества могут быть получены квантовые точки. Коллоидный раствор квантовых точек в толуоле окрашен в желтый цвет. Квантовые точки люминесцируют под действием УФ-лазера, при этом цвет свечения вещества зависит от размера наночастиц. Так для наночастиц размером  $6.5 \pm 0.8$  нм положение максимума фотолюминесценции составляет 510-520 нм.



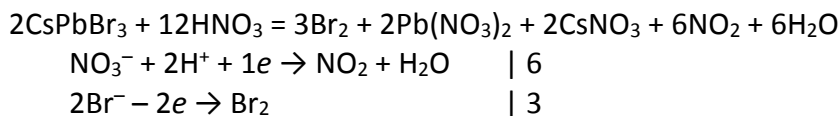
1. Определите состав желтого вещества на основании проведенного химического анализа. Объясните все наблюдаемые явления и напишите уравнения реакций. **(8 баллов)**
2. Оцените величину энергетического перехода для квантовых точек желтого вещества, вызвав ответ в эВ. **(2 балла)**

**Всего – 10 баллов**



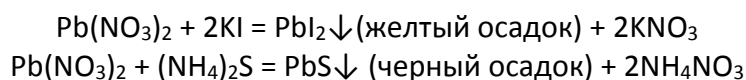
**Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)**  
**Решение задачи 7. Желтое вещество**

1. Желтый порошок – CsPbBr<sub>3</sub>.



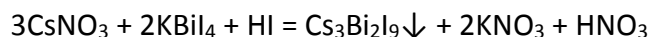
Бурый продукт окисления, окрашивающий органические растворители в желтый или красноватый цвет, – молекулярный бром. Для сравнения, элементарный иод в среде CCl<sub>4</sub> имеет яркий малиновый цвет.

Черный осадок с сульфидом и тиомочевинной может образовывать свинец. Продукт – соединение с низкой растворимостью PbS (0,413 г). Свинец также образует желтые кристаллы иодида свинца при взаимодействии с иодидом калия (0,795 г). Уравнения протекающих реакций можно записать следующим образом:



Таким образом, соединение содержит свинец.

Вещество содержит также третий элемент. Это катион, реагирующий с иодовисмутатом калия K[BiI<sub>4</sub>] при подкислении HI по реакции:



Из литературы известно большое число сложных иодидов, которые могут применяться в составе солнечных элементов и светодиодов. Многие из них органо-неорганические, то есть содержат органический катион. Вероятность присутствия органических катионов в составе неизвестного соединения исключает его достаточно высокая температура плавления – выше 500°C.

2. Энергия фотолюминесцентного перехода квантовых точек CsPbBr<sub>3</sub> составляет около 2,4 эВ, что соответствует зеленому свечению частиц. Рассчитать величину энергии в «электрон-вольтах» легко, воспользовавшись онлайн-калькулятором, например, на сайте химического факультета МГУ (<https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/cnvcalc.htm>).

To use the following calculator, first select the units for each entry. Then enter a number value in one of the display boxes, and press the **Calculate** button. The corresponding conversions will appear in exponential form in the remaining boxes. The exponential notation: e+08 for 10<sup>8</sup> and e-11 for 10<sup>-11</sup>, may be used for the initial input, but is not necessary. Note that commas will be eliminated, so when representing a decimal point they must be replaced by ".".



## Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

### Задача 8. Золотое безумие

Гальванические методы формирования покрытий знакомы многим по предметам бытовой продукции, однако имеют высокую значимость также в производстве техники и промышленного оборудования, изделий для военных применений. Активное исследование процессов гальванического осаждения металлов началось в XVIII веке с работ Алессандро Вольта и уже в XX веке гальваника сыграла важную роль в технологии обработки металлов.

Как обывателям, нам в большей степени знакомы покрытия из серебра и золота, нанесенные электрохимически на стальные изделия. Такие покрытия предотвращают контакт с организмом токсичных металлов, компонентов сплавов, таких как, например, хром, вызывающих раздражение кожи и слизистых. Золото также интересно как один из химически инертных металлов, что важно, в том числе, для формирования токопроводящих покрытий и нанопокровтий с эффектом поверхностного плазмонного резонанса для оптических сенсоров.



1. Рассчитайте время, необходимое для электрохимического осаждения 10 мг золота на металлическую пластину площадью 1 см<sup>2</sup>, полностью погруженную в 50 мл электролита золота с концентрацией золота Au(III) 5 ммоль/л. Плотность тока постоянна и составляет 25 мА/см<sup>2</sup>. Площадь контакта провода с электродом считайте пренебрежимо малой. В расчете не учитывайте протекание возможных побочных процессов. Молярную массу золота примите равной 197 г/моль. Плотность золота 19.32 г/см<sup>3</sup>. **(3 балла)**
2. Рассчитайте толщину полученного покрытия. Ответ выразите в нанометрах. **(4 балла)**
3. В интернете для любителей электронных часов предлагается сервис по гальваническому покрытию корпуса часов и стального браслета золотом (например, <https://www.honeydipped.com/products/apple-watch-band-plating>). Предложите свою методику покрытия золотом корпуса часов Apple Watch с размером корпуса 40 мм с указанием условий проведения процесса, используемых веществ, материалов, оборудования. Расчетная толщина покрытия должна составлять 1000 нм. Предполагаем, что поверхность корпуса часов является металлическим алюминием. **(3 балла)**

Внимание! Данная задача должна быть решена теоретически. Гибель дорогостоящих гаджетов в процессе решения авторами задачи не предусмотрена.

**Всего – 10 баллов**



**Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)**  
**Решение задачи 8. Золотое безумие**

1.

$$m = KI\Delta t$$

$$K = \frac{1}{F} \cdot \frac{A}{Z} \Rightarrow m = \frac{AI}{FZ} \Delta t$$

$$\Delta t = \frac{mFZ}{AI} = \frac{10 \cdot 10^{-3} \cdot 96485,33 \cdot 1}{196,97 \cdot (1 \cdot 25 \cdot 10^{-3})} \approx 587,82 \text{ с} \approx 9,8 \text{ мин}$$

2. Теоретическую толщину слоя золота можно найти, используя формулу:

$$m = \rho V = \rho S d,$$

отсюда:

$$d = \frac{m}{\rho S} = \frac{10 \cdot 10^{-3} \text{ г}}{19,32 \text{ г/см}^3 \cdot 1 \text{ см}^2} \approx 0,5176 \cdot 10^{-3} \text{ см} = 5,176 \text{ мкм} = 5176 \text{ нм}$$

Рассчитав теоретическую толщину слоя золота, логично задаться вопросом: а хватит ли золота, присутствующего в электролите, для формирования такого покрытия? В этом можно убедиться, сделав простой расчет:

$$\nu_1 = \frac{m}{M} = \frac{10 \cdot 10^{-3}}{197 \cdot 10^{-3}} \approx 0,051 \text{ моль}$$

$$\nu_2 = CV = 5 \cdot 20 \cdot 10^{-3} = 0,1 \text{ моль}$$

Значит, золото в электролите будет израсходовано не полностью.

3. Часы Apple Watch водонепроницаемы, однако это не означает, что они не могут повредиться при гальванической обработке. Часы необходимо выключить. Части корпуса, которые могут быть повреждены, необходимо покрыть изолятором (лак, наносимый кисточкой или распыляемый аэрозольно, наклейка из плотной ламинированной или вощеной бумаги).

Площадь корпуса часов может быть оценена из геометрических размеров, доступных на сайте производителя. Из площади должен быть вычтен размер экрана, пульсометра, иных частей, изолированных автором методики от электролита. Площадь поверхности составит около 0,2 см<sup>2</sup>.

Расчет массы золота, осажденного на поверхность часов, и времени осаждения производится по тем же формулам, что и в пп. 1, 2.



## Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

### Задача 9. Древнерусские пигменты

Среди множества пигментов, применявшихся древнерусскими мастерами, были минеральные красители разных цветов. Найденный в деревне в Ярославской области черепок глиняного горшочка был изрядно потерт, однако рисунок на его поверхности сохранился. Черепок был окрашен самыми популярными на Руси цветами: красным, зеленым и белым.

Чтобы не возить находку на экспертизу в город, дети, нашедшие его, решили самостоятельно провести химическую экспертизу красок с применением доступных бытовых реагентов, доступных в аптеках, продуктовых и бытовых магазинах.

Эксперимент показал, что при нагревании белая и красная краска превращаются в желтый порошок, а зеленая плавится и после образует черный твердый осадок.

1. Предположите состав минеральных пигментов, которыми может быть сделан рисунок на поверхности черепка. **(3 балла)**
2. Опишите химические превращения, происходящие с красками при нагревании, записав соответствующие химические реакции. **(5 баллов)**
3. Назовите три современных аналитических метода, применяемых для анализа структурного и элементного состава пленок, которыми состав пигментом на черепке мог бы быть изучен неdestructивно (без необходимости отделения краски от поверхности черепка). **(2 балла)**

**Всего – 10 баллов**



## Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

### Решение задачи 9. Древнерусские пигменты

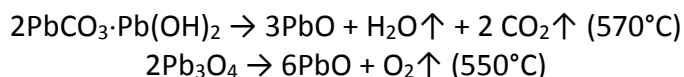
1. Белый: свинцовые белила – основной карбонат свинца  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ .

Красный: свинцовый сурик – ортоплюмбат свинца  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  ( $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$ ). Другой красный краситель, используемый в древности – киноварь, сульфид ртути  $\text{HgS}$ .

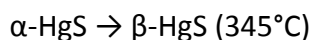
Зеленый: ярь-медянка – основной ацетат меди  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Другой зеленый краситель – малахит, основной карбонат меди  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ .

2. Если краски не обугливаются и не сгорают при нагревании, то пигменты – неорганические.

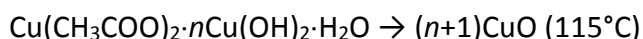
При нагревании свинцовых красителей до температур выше  $570^\circ\text{C}$  образуют красный  $\text{PbO}$  (глет), выше  $625^\circ\text{C}$  – образуется желтый  $\text{PbO}$  (массикот).



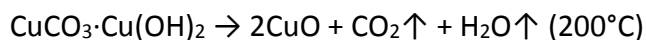
При нагревании киновари происходит потемнение пигмента, связанное с фазовым переходом при температуре  $345^\circ\text{C}$ , однако желтый продукт не образуется.



Зеленый – ярь-медянка (основной ацетат меди) может быть различной основности и иметь цвет от темно-зеленого и голубого до ярко-зеленого. Плавится выше  $115^\circ\text{C}$ .



Малахит разлагается при температуре  $200^\circ\text{C}$  с образованием черного продукта по реакции:



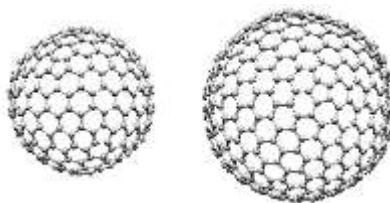
3. Для неdestructивного анализа фазового и элементного состава красок на практике используют следующие методы:

- рентгенофлуоресцентный и рентгеноспектральный микроанализ позволяют определить элементный состав пигментов,
- рентгенофазовый анализ позволяет точно описать фазовый состав пигментов.

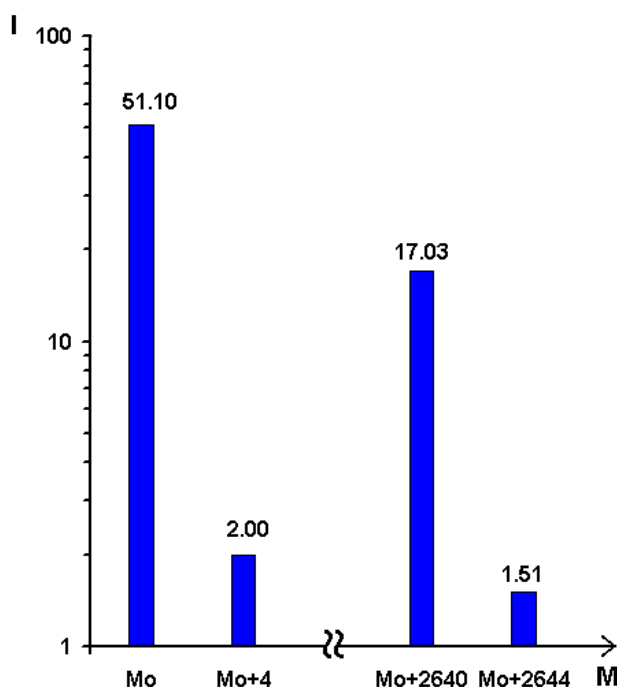




**Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)**  
**Задача 10. Синтез двух фуллеренов**



В некотором реакторе при температуре 900 °С в атмосфере инертного газа был проведен синтез смеси двух фуллеренов  $C_{n_1}$  и  $C_{n_2}$ . Помимо них, полученная смесь продуктов содержит еще два продукта:  $A_1$  и  $A_2$ . Навеска такой смеси сгорает без остатка с образованием двух газов  $X$  и  $Y$ , при этом  $D_Y(X) = 11$ . Упрощенный масс-спектр полученной смеси приведен на рисунке.



1. Расшифруйте  $X$  и  $Y$ . (1 балл)
2. Опишите структуру  $A_1$  и  $A_2$ . Как называется такой тип соединений? Приведите еще несколько примеров соединений такого же типа. (2 балла)
3. На основании данных масс-спектра:
  - 3.1. Оцените значения  $n_1$  и  $n_2$ . (4 балла)
  - 3.2. Найдите парциальное давление инертного газа в реакторе (в атм). (3 балла)

По пп. 3.1 – 3.2 перечислите сделанные вами допущения.

Длину связи С–С в обоих фуллеренах примите постоянной и равной 0.142 нм.

**Всего – 10 баллов**



**Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)**  
**Решение задачи 10. Синтез двух фуллеренов**

1. При сгорании фуллеренов образуется  $\text{CO}_2$ , следовательно, он является одним из двух газов смеси. Тогда молярная масса второго газа будет в 11 раз либо больше, либо меньше молярной массы  $\text{CO}_2$  (44 г/моль), и составит 4 либо 484 г/моль. Первому варианту соответствует инертный газ гелий, который является инертным газом, использовавшимся при синтезе фуллеренов.
2. Тогда в масс спектре мы видим пики, отвечающие молекулам двух фуллеренов  $\text{C}_{n1}$  и  $\text{C}_{n2}$ , а также их соединениям включения с гелием,  $\text{He}@\text{C}_{n1}$  и  $\text{He}@\text{C}_{n2}$  в которых атом гелия находится во внутренней полости фуллеренов.

Пример таких соединений включения: газовые гидраты (например, гидрат метана  $4\text{CH}_4 \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ ), клатраты мочевины (например, гидропирит  $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ ), интеркаляты графита (например,  $\text{KC}_8$ ) и фуллерита (например, фуллерид  $\text{Cs}_3\text{C}_{60}$ ).

3. Запишем уравнение Менделеева-Клайперона для условий образования молекул произвольного фуллерена  $\text{C}_n$ :

$$pV = \nu RT,$$

здесь:

$p = p_{\text{He}}$  – давление в условиях синтеза, равное парциальному давлению гелия,  
 $V = (N_F + N_{\text{He}}) \cdot V_F$  – суммарный объем полостей всех синтезированных молекул фуллерена  $\text{C}_n$ ,  
 $V_F = 4/3\pi r^3$  – объем одной молекулы фуллерена  $\text{C}_n$  (приблизительно считаем, что молекула фуллерена имеет близкую к сферическую форму, поэтому будем полагать, что внутренний объем полости равен объему этой сферы),  
 $N_F$  – число молекул фуллерена  $\text{C}_n$  без атомов гелия внутри,  
 $N_{\text{He}}$  – число молекул  $\text{He}@\text{C}_n$  (фуллерена с атомами гелия внутри),  
 $\nu = N_{\text{He}}/N_A$  – количество моль гелия, заключенное в объеме фуллеренов  $\text{C}_n$ .

То есть,

$$p_{\text{He}}(N_F + N_{\text{He}}) \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{N_{\text{He}}}{N_A} RT. \quad (1)$$

Выведем уравнение, связывающее радиус этого фуллерена  $\text{C}_n$  с его молярной массой. Для этого рассмотрим площадь поверхности фуллереновой молекулы.

С одной стороны, площадь поверхности сферического фуллерена составляет,

$$S_F = 4\pi r^2.$$

С другой стороны, поверхность фуллерена  $\text{C}_n$  можно рассматривать как совокупность двенадцати правильных пятиугольников и  $(0,5n - 10)$  правильных шестиугольников. Приблизительно считая площадь пятиугольников равной площади шестиугольников, составляющей

$$1,5\sqrt{3} \cdot 0,142^2 \text{ нм}^2,$$

и, приравнивая друг к другу два способа вычисления площади поверхности, получаем:

$$4\pi r^2 = 1,5\sqrt{3} \cdot 0,142^2(0,5n + 2),$$

где  $n = M/12$ .

Тогда:

$$r = \sqrt{\frac{1,5\sqrt{3} \cdot 0,142^2(0,5M/12+2)}{4\pi}}. \quad (2)$$

Теперь запишем уравнение (1) отдельно для каждого из двух фуллеренов  $C_{n1}$  и  $C_{n2}$  и, чтобы избавиться от давления, поделим полученные выражения друг на друга:

$$\frac{r_1^3}{r_2^3} = \frac{N_{He1}(N_{F2}+N_{He2})}{N_{He2}(N_{F1}+N_{He1})}.$$

Полагая, что интенсивности пиков  $I$  в масс-спектре прямо пропорциональны числу соответствующих частиц  $N$ :

$$\frac{r_1^3}{r_2^3} = \frac{N_{He1}(N_{F2}+N_{He2})}{N_{He2}(N_{F1}+N_{He1})} = \frac{I_{He1}(I_{F2}+I_{He2})}{I_{He2}(I_{F1}+I_{He1})},$$

$$\frac{r_1^3}{r_2^3} = \frac{2(17,03 + 1,51)}{1,51(51,1 + 2)} = 0,4625$$

В то же время, как следствие из (2), получаем:

$$\frac{r_1^3}{r_2^3} = \frac{\sqrt{(0,5 M_0/12 + 2)^3}}{\sqrt{(0,5(M_0/12 + 2640/12) + 2)^3}}$$

$$\frac{0,5 M_0/12 + 2}{0,5(M_0/12 + 2640/12) + 2} = \sqrt[3]{0,4625^2} = 0,5981$$

$$0,5 M_0/12 + 2 = 0,29905 (M_0 + 2640)/12 + 1,1962$$

$$M_0 = \frac{0,29905 \cdot 2640/12 + 1,1962 \cdot 12 - 2}{(0,5 - 0,29905)/12} = 3880.$$

Следовательно,

$$n_1 = 3880/12 \approx \underline{324},$$

$$n_2 = (3880 + 2640)/12 = 6520/12 \approx \underline{544}.$$

Теперь, зная  $n_1$  и  $n_2$ , рассчитаем радиусы фуллеренов  $C_{n1}$  и  $C_{n2}$ :

$$r_1 = \sqrt{\frac{1,5\sqrt{3} \cdot 0,142^2(0,5 \cdot 324 + 2)}{4\pi}} = 0,83 \text{ нм},$$

$$r_2 = \sqrt{\frac{1,5\sqrt{3} \cdot 0,142^2(0,5 \cdot 544 + 2)}{4\pi}} = 1,07 \text{ нм}.$$

Тогда парциальное давление инертного газа в реакторе составляет

$$P_{\text{He}} = \frac{3N_{\text{He}}RT}{4N_a\pi r^3(N_F + N_{\text{He}})}$$

$$P_{\text{He}} = \frac{3I_{\text{He}}RT}{4N_a\pi r^3(I_F + I_{\text{He}})}$$

$$P_{\text{He}} = \frac{3 \cdot 2 \cdot 8,314 \cdot 1173}{4 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 3,14 \cdot (0,83 \cdot 10^{-9})^3 (51,1 + 2) \cdot 101325} \approx 2,5 \text{ атм}$$

Ответ:

- примерные химические формулы фуллеренов –  $C_{324}$  и  $C_{544}$ ,
- синтез проводился при парциальном давлении гелия, равном **2,5 атм.**