



**Химия для школьников 7 – 11 класса (заключительный этап)
Вариант II**

Задача 1. Синтез полупроводника (8 баллов)

Наночастицы полупроводника были получены восстановлением теллуровой кислоты H_6TeO_6 с помощью гидроксилamina NH_2OH . В результате реакции образовалось два простых вещества – твердое и газообразное.

1. Установите формулу полупроводника и напишите уравнение реакции его синтеза. **(8 баллов)**

Задача 2. Соединение кремния с азотом (8 баллов)

Пленки бинарного соединения Z были получены методом химического осаждения из газовой фазы, содержащей тетрахлорид кремния $SiCl_4$ и аммиак NH_3 . При сжигании навески Z массой 2.80 г в атмосфере кислорода образовались два вещества, очень широко распространенные в земной коре: твердое массой 3.60 г и газообразное объемом 896 мл (н.у.).

1. Установите формулу Z (подтвердите расчетом). **(4 балла)**
2. Напишите уравнения двух реакций, упомянутых в тексте. **(4 балла)**

Задача 3. Угадайка (8 баллов)

Неизвестный оксид входит в состав пасты, которую наносят на стекло для получения в его поверхностном слое металлических наночастиц. Этот оксид представляет собой черный порошок, нерастворимый в воде, но реагирующий с горячим раствором серной кислоты с образованием раствора синего цвета. При нагревании в токе водорода оксид превращается в вещество красного цвета. При очень сильном нагревании оксид частично отщепляет кислород, приобретая ярко-красную окраску.

1. Установите формулу оксида. **(2 балла)**
2. Напишите уравнения трех реакций, упомянутых в тексте. **(6 баллов)**

Задача 4. Простое вещество (8 баллов)

Нанопорошок неизвестного простого вещества Y сгорает на воздухе, не образуя твердого остатка. Смесь 20 г этого порошка со 108.5 г оксида ртути(II) при прокаливании в токе инертного газа образует летучие вещества и 14 г твердого остатка, не растворимого в воде.

1. Определите неизвестное вещество Y (подтвердите расчетом). **(6 баллов)**
2. Что произойдет при действии на Y концентрированной азотной кислоты? Напишите уравнение реакции. **(2 балла)**

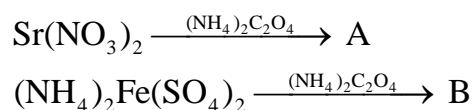
Задача 5. Селективная мембрана (8 баллов)

Нанопористый оксид алюминия, имеющий высокую плотность фиксированного заряда, может быть использован для изготовления селективных ионообменных мембран. Заряженная мембрана отталкивает одноименно заряженные ионы и способна пропускать противоположно заряженные ионы, не испытывая электрических затруднений.

1. Можно ли с помощью такой мембраны хотя бы частично разделить катионы калия и бария, содержащиеся в водном растворе смеси KOH и Ba(OH)₂? Если разделить можно, то укажите, какой из катионов будет преимущественно проникать через мембрану. Ответ(ы) обоснуйте. **(2 балла)**
2. Можно ли с помощью такой мембраны хотя бы частично разделить катионы лития и рубидия, содержащиеся в водном растворе смеси LiCl и RbCl? Если разделить можно, то укажите, какой из катионов будет преимущественно проникать через мембрану. Ответ(ы) обоснуйте. **(3 балла)**
3. Определите поверхностную плотность фиксированного заряда мембраны из оксида алюминия площадью $S = 1.65 \text{ м}^2$, если она способна адсорбировать не более $m = 0.12$ мг катионов натрия. **(3 балла)**

Задача 6. Гексаферрит стронция (20 баллов)

Магнитные наночастицы соединения **X**, содержащего 8.25 масс.% стронция, синтезировали по следующей схеме:



Образовавшиеся осадки **A** и **B** высушили, тщательно перемешали и отожгли на воздухе при 900°C. В результате были получены сферические наночастицы соединения **X** с удельной площадью поверхности 7.3 м²/г.

1. Определите состав соединения **X**. (4 балла)
2. Напишите уравнения трех описанных химических реакций. (5 баллов)
3. Известно, что к наиболее эффективной гомогенизации приводит смешивание растворов. Почему для синтеза соединения **X** смешивают именно выпавшие осадки, а не исходные растворы Sr(NO₃)₂ и (NH₄)₂Fe(SO₄)₂? (2 балла)
4. Каково тривиальное название соединения **X**? (2 балла)
5. Оцените средний диаметр полученных наночастиц, если их плотность равна 5.3 г/см³. (7 баллов)

Задача 7. Максены (20 баллов)

На заочном этапе Олимпиады Вы познакомились с $Ti_3C_2F_2$ – представителем семейства максенов, двумерных материалов, открытых в 2011 году. Эти соединения чаще всего получают из МАХ-фаз – веществ состава $M_{n+1}AX_n$ ($n = 1, 2, 3$), где M – переходный металл, A – элемент 13-й или 14-й группы таблицы Менделеева (реже – 15-й или 16-й), а X – углерод, азот или их смесь. Максены же имеют формулу $M_{n+1}X_nT_z$, при этом T – некоторая терминальная группа на поверхности слоя $M_{n+1}X_n$. Эти материалы способны к интеркаляции большого числа неорганических катионов, таких как Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , NH_4^+ и Al^{3+} , что делает их перспективными материалами для аккумуляторов и суперконденсаторов.

Переходный металл M , входящий в состав МАХ-фазы D , образует с кислородом 4 соединения разных цветов. Соединение D было синтезировано из простых веществ, после чего было подвергнуто травлению в растворе NaF и HCl . В результате был получен максен E , удельная ёмкость которого в K^+ -содержащем электролите была равна $239 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$ (с учётом массы ионов калия). Принять, что в полученном максене $T = O$, а $z = 2$, то есть терминальные группы состоят лишь из атомов кислорода, а ионы калия при интеркаляции полностью занимают поверхность максена, образуя заряженные слои стехиометрического состава.

Отжиг максена E проводили в различных условиях:

- 1) в аргоне при 1000°C
- 2) на воздухе при 1000°C
- 3) в аммиаке при 400°C

Продукт отжига в аргоне поместили в концентрированную соляную кислоту при тщательном удалении воздуха. При этом раствор стал зелёного цвета, на дне остался порошок чёрного цвета (*реакция 1*). В результате отжига на воздухе получили вещество F (*реакция 2*). Это соединение растворяется в концентрированной азотной кислоте с образованием жёлтого раствора (*реакция 3*), который обесцвечивается при добавлении избытка щёлочи (*реакция 4*). При реакции F с тионилхлоридом образуется оранжевая дымящая жидкость (*реакция 5*).

1. Установите формулы максена и МАХ-фазы, из которой он был получен, если дополнительно известно, что массовая доля удаляемого элемента в D равна 19.1%. Запишите уравнение реакции травления D . Ответ подтвердите расчётом. **(7 баллов)**
2. Сколько алюминия может быть связано на поверхности максена E , если известно, что его удельная ёмкость в Al^{3+} -содержащем электролите равна $589 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$? **(2 балла)**
3. Установите продукты отжига E в аргоне и на воздухе, запишите уравнения реакций (1)-(5) **(8 баллов)**.
4. В производстве какого важного химического вещества применяют соединение F ? Какую реакцию оно катализирует **(1 балл)**?
5. Предположите, какое соединение может получаться при взаимодействии E с аммиаком, если известно, что один из продуктов реакции при сгорании даёт газовую смесь с плотностью по воздуху 0.92 **(2 балла)**.

Задача 8. Нанокатализаторы. Эффект размера (20 баллов)

Если металлический катализатор ускоряет реакцию, происходящую между газовыми молекулами, каталитическими центрами (КЦ) обычно служат атомы металла на поверхности твердых металлических частиц. Часто скорость каталитической реакции (отнесенная к единице массы добавленного катализатора!) возрастает с уменьшением размера твердых частиц. Возникает эффект размера, который особенно ярко проявляется, когда размер твердых частиц составляет десятки нанометров и меньше, т.е. у *нанокатализаторов*.

1. Почему каталитический эффект усиливается с уменьшением размера металлической частицы? Дайте краткое объяснение. **(2 балла)**

Увеличение скорости реакции на одном и том же катализаторе в одинаковых условиях происходит для различных реакций по-разному. Допустим, частицы твердого катализатора Pt представляют собой кубики с ребром R. Скорость двух каталитических реакций на таких кубиках увеличивается с уменьшением R пропорционально R^{-3} и R^{-1} (при постоянной общей массе катализатора!).

2. В каких местах на поверхности расположены каталитические центры твердого катализатора для каждой из этих реакций? Объясните. **(6 баллов)**

Огромный интерес ученых вызвали работы японского специалиста М.Харуты (M. Haruta), который исследовал реакцию $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 = \text{CO}_2$ (1). Реакцию можно осуществить при низких температурах, используя в качестве катализатора металлическое золото. Харута выяснил следующее:

- Эффективным катализатором являются частицы золота, закрепленные на подложке из TiO_2 . Без подложки или на другой подложке катализатор не работает или работает хуже. Частицы золота на подложке, приготовленные по методу Харуты, представляют собой полусферы.
 - Реакция (1) имеет нулевые кинетические порядки по CO и O_2 .
 - Каталитический эффект усиливается с уменьшением размера полусфер из Au на поверхности (при постоянной общей массе катализатора). Если радиусы полусфер равны, соответственно, 4, 3, 1.8 нм, то скорости реакции (1) относятся, соответственно, как 6:11:55.
3. а) Кратко объясните, почему исследование возможности ускорить реакцию (1) вызывает такой интерес? **(2 балла)**
б) Запишите уравнение для скорости реакции (1). Предположите, почему реакция имеет нулевые порядки по реагентам? **(4 балла)**
в) Где расположены каталитические центры для реакции (1)? Объясните. **(6 баллов)**

Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева

		Г р у п п ы											
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII				
П е р и о д ы	1	1 H 1,008 Водород									(H)		2 He 4,00 Гелий
	2	3 Li 6,94 Литий	4 Be 9,01 Бериллий	5 B 10,81 Бор	6 C 12,01 Углерод	7 N 14,00 Азот	8 O 16,00 Кислород	9 F 19,00 Фтор					10 Ne 20,18 Неон
	3	11 Na 22,99 Натрий	12 Mg 24,31 Магний	13 Al 26,98 Алюминий	14 Si 28,09 Кремний	15 P 30,97 Фосфор	16 S 32,06 Сера	17 Cl 35,45 Хлор					18 Ar 39,95 Аргон
	4	19 K 39,10 Калий	20 Ca 40,08 Кальций	21 Sc 44,96 Скандий	22 Ti 47,90 Титан	23 V 50,94 Ванадий	24 Cr 52,00 Хром	25 Mn 54,94 Марганец	26 Fe 55,85 Железо	27 Co 58,93 Кобальт	28 Ni 58,69 Никель		
		29 Cu 63,55 Медь	30 Zn 65,39 Цинк	31 Ga 69,72 Галлий	32 Ge 72,59 Германий	33 As 74,92 Мышьяк	34 Se 78,96 Селен	35 Br 79,90 Бром					36 Kr 83,80 Криптон
	5	37 Rb 85,47 Рубидий	38 Sr 87,62 Стронций	39 Y 88,91 Иттрий	40 Zr 91,22 Цирконий	41 Nb 92,91 Ниобий	42 Mo 95,94 Молибден	43 Tc 98,91 Технеций	44 Ru 101,07 Рутений	45 Rh 102,91 Родий	46 Pd 106,42 Палладий		
		47 Ag 107,87 Серебро	48 Cd 112,41 Кадмий	49 In 114,82 Индий	50 Sn 118,69 Олово	51 Sb 121,75 Сурьма	52 Te 127,60 Теллур	53 I 126,90 Иод					54 Xe 131,29 Ксенон
	6	55 Cs 132,91 Цезий	56 Ba 137,33 Барий	57 La* 138,91 Лантан	72 Hf 178,49 Гафний	73 Ta 180,95 Тантал	74 W 183,85 Вольфрам	75 Re 186,21 Рений	76 Os 190,2 Осмий	77 Ir 192,22 Иридий	78 Pt 195,08 Платина		
		79 Au 196,97 Золото	80 Hg 200,59 Ртуть	81 Tl 204,38 Таллий	82 Pb 207,2 Свинец	83 Bi 208,98 Висмут	84 Po [209] Полоний	85 At [210] Астат					86 Rn [222] Радон
	7	87 Fr [223] Франций	88 Ra 226 Радий	89 Ac** [227] Актиний	104 Rf [261] Резерфордий	105 Db [262] Дубний	106 Sg [266] Сиборгий	107 Bh [264] Борий	108 Hs [269] Хассий	109 Mt [268] Мейтнерий	110 Ds [271] Дармштадтий		
		111 Rg [280] Рентгений	112 Cn [285] Коперниций	113 Nh [286] Нихоний	114 Fl [289] Флеровий	115 Mc [290] Московский	116 Lv [293] Ливерморий	117 Ts [294] Теннесий					118 Og [294] Оганесон

* Лантаноиды

58 Ce 140 Церий	59 Pr 141 Празеодим	60 Nd 144 Неодим	61 Pm [145] Прометий	62 Sm 150 Самарий	63 Eu 152 Европий	64 Gd 157 Гадолиний	65 Tb 159 Тербий	66 Dy 162,5 Диспрозий	67 Ho 165 Гольмий	68 Er 167 Эрбий	69 Tm 169 Тулий	70 Yb 173 Иттербий	71 Lu 175 Лютеций
------------------------------	----------------------------------	-------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	----------------------------------	-------------------------------	------------------------------------	--------------------------------	------------------------------	------------------------------	---------------------------------	--------------------------------

** АКТИНОИДЫ

90 Th 232 Торий	91 Pa 231 Протактиний	92 U 238 Уран	93 Np 237 Нептуний	94 Pu [244] Плутоний	95 Am [243] Америций	96 Cm [247] Кюрий	97 Bk [247] Берклий	98 Cf [251] Калифорний	99 Es [252] Эйнштейний	100 Fm [257] Фермий	101 Md [258] Менделеевий	102 No [259] Нобелий	103 Lr [262] Лоуренсий
------------------------------	------------------------------------	----------------------------	---------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------	----------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	----------------------------------	---------------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, СОЛЕЙ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ

	H ⁺	Li ⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Sn ²⁺	Cu ²⁺
OH ⁻		P	P	P	P	P	M	H	M	H	H	H	H	H	H	-	-	H	H	H
F ⁻	P	M	P	P	P	M	H	H	H	M	H	H	H	P	P	P	-	H	P	P
Cl ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	P	M	P	P
Br ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	M	M	P	P
I ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	P	?	P	P	H	H	H	M	?
S ²⁻	P	P	P	P	P	-	-	-	H	-	-	H	-	H	H	H	H	H	H	H
HS ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
SO ₃ ²⁻	P	P	P	P	P	H	H	M	H	?	-	H	?	?	M	H	H	H	?	?
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	P	H	M	P	H	P	P	P	P	P	P	M	-	H	P	P
HSO ₄ ⁻	P	P	P	P	P	?	?	?	-	?	?	?	?	?	?	?	?	H	?	?
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P
NO ₂ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	?	?	?	?	M	?	?	?	?
PO ₄ ³⁻	P	H	P	P	-	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
HPO ₄ ²⁻	P	?	P	P	P	H	H	M	H	?	?	H	?	H	?	?	?	M	H	?
H ₂ PO ₄ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	P	?	P	P	P	?	-	?	?
CO ₃ ²⁻	P	P	P	P	P	H	H	H	H	?	?	H	-	H	H	H	H	H	?	H
HCO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	P	?	?	?	?	?	P	?	?
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P	-	P	P	P	P	P	-	P
SiO ₃ ²⁻	H	H	P	P	?	H	H	H	H	?	?	H	?	H	H	?	?	H	?	?
MnO ₄ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	?	?	P	?	?	?	?	?
Cr ₂ O ₇ ²⁻	P	P	P	P	P	M	P	?	H	?	?	?	P	?	?	H	H	M	?	P
CrO ₄ ²⁻	P	P	P	P	P	H	P	P	H	?	?	?	H	H	H	H	H	H	H	H
ClO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	P	P	P	P	P	?	P
ClO ₄ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	P

«P» – растворяется (> 1 г на 100 г H₂O); «M» – мало растворяется (от 0,1 г до 1 г на 100 г H₂O);
 «H» – не растворяется (меньше 0,01 г на 1000 г воды); «-» – в водной среде разлагается
 «?» – нет достоверных сведений о существовании соединений

РЯД АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ / ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ

Li Rb K Ba Sr Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H₂) Sb Bi Cu Hg Ag Pt Au
 ↓
 активность металлов уменьшается →