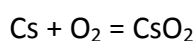
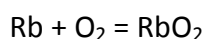
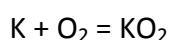
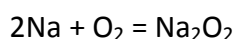
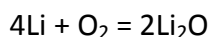




Химия для школьников 7 – 11 класса (отборочный этап) Решение задачи 1. Материалы для химических источников тока

1. Представленное разнообразие продуктов реакций простых веществ с кислородом имеют только щелочные металлы. По цветам соединений можно определить неизвестные вещества: А – Li_2O , В – Na_2O_2 . Отсюда элемент Х – Li, элемент Y – Na. Остальные вещества – надпероксиды калия, рубидия и цезия.

Уравнения реакций:



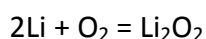
Классы соединений:

I – оксиды, II – пероксиды, III – надпероксиды (супероксиды).

(5 реакций по **0,5 балла**, за каждое из двух веществ – по **0,5 балла**, за каждый из 2 элементов – по **0,25 балла**, **0,5 балла** за указание всех трех классов соединений, **0,25** – если не указан один из них).

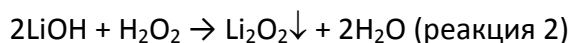
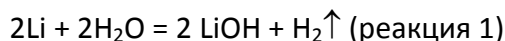
2. Поскольку С является соединением лития и принадлежит к классу II, это – пероксид лития Li_2O_2 .

Уравнение реакции:



(указано соединение С – **0,25 балла**, написана реакция – **0,75 балла**)

3. Уравнения реакций:



(**0,75 балла** за каждое уравнение)

4. При высоких температурах наночастицы склонны к агрегации. При пониженном давлении жидкости кипят при более низких температурах, поэтому процесс агрегации не будет протекать.

(указано, что при пониженном давлении нужна температура ниже – **0,5 балла**, указано, что из-за этого не идёт агрегация – **0,5 балла**)

5. Найдём количество лития: $0,282(\text{г}) / 7(\text{г/моль}) = 0,04$ моль. Количество пероксида лития в 2 раза меньше (видно из уравнения реакции) и равно $0,02$ моль. Масса получаемого пероксида равна $0,02$ моль * 46 (г/моль) = $0,92$ г.
6. Найдём изменение энергии Гиббса в ходе реакции. Количество получаемого пероксида лития равно $0,02$ моль. Изменение энергии Гиббса в расчете на моль пероксида: $-11,42$ кДж / $0,02$ моль = -571 кДж / моль. Воспользуемся формулой для связи энергии Гиббса и ЭДС реакции: $\Delta G = -nFE$. $n = 2$, так как в реакции участвуют два электрона, отсюда $E = -\Delta G/2F = 2,96$ В.



Химия для школьников 7 – 11 класса (отборочный этап) Решение задачи 2. Оксид графена

1. Наличие кислородосодержащих групп делает оксид графита гидрофильным. При взаимодействии с водой твердый ОГ полностью распадается на двумерные слои. Продукт растворения ОГ вполне обоснованно называют водным раствором оксида графена. Графит гидрофобен и не растворяется в воде.
2. Предположим, что ОГ полностью рассыпался на плоскости. Объем одной частицы порошка:

$$V = 4/3 \cdot \pi R^3 = 4.2 \cdot (1 \cdot 10^{-6})^3 = 4.2 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3.$$

Количество сферических кристаллитов находим через общий объем вещества:

$$V_{\text{ОГ}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ г} / 2 \text{ г/см}^3 = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3 = 2.5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3,$$

$$n_{\text{сф}} = V_{\text{ОГ}} / V = 2.5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3 / 4.2 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3 = 6 \cdot 10^8.$$

Количество 2D-структур в каждом кристаллите:

$$n = 2 \cdot 10^{-6} \text{ м} / 10^{-9} \text{ м} = 2000$$

Общее число 2D-структур в 10 мл раствора и их концентрация равны:

$$n_{2D} = 2000 \cdot 6 \cdot 10^8 = 1.2 \cdot 10^{12},$$

$$c_{2D} = 1.2 \cdot 10^{12} / 0.01 \text{ л} = 1.2 \cdot 10^{14} \text{ л}^{-1}.$$

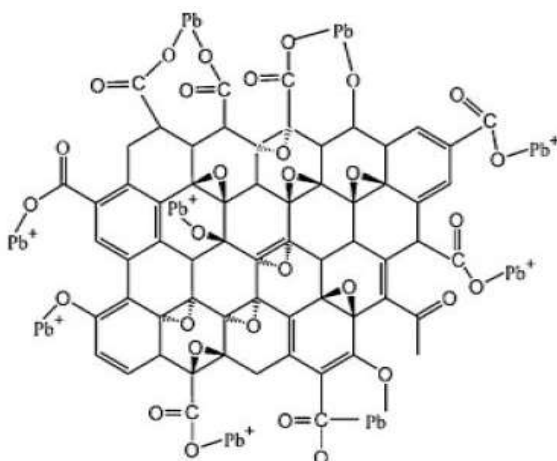
Средняя площадь 2D-структур:

$$S_{\text{ср}} = \pi(R/2)^2 = 7.85 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2.$$

Каждый кристаллит при растворении даст две 2D-структуры такого размера. Поэтому концентрация 2D-структур средней площади равна:

$$c_{2D, \text{ср}} = (6 \cdot 10^8) \cdot 2 / 0.01 \text{ л} = 1.2 \cdot 10^{11} \text{ л}^{-1}.$$

3. Возможные типы связывания катиона Pb^{2+} приведены на рисунке.



Увеличение pH приводит к отрыву H^+ от кислородосодержащих групп, что способствует сорбции. С другой стороны, высокая концентрация OH^- приводит к образованию $Pb(OH)^+$ и $Pb(OH)_2$ в растворе, что затрудняет сорбцию или делает ее невозможной. Для подбора оптимальных условий сорбции нужен расчет равновесного состава раствора с использованием констант равновесия всех возможных химических реакций. pH раствора влияет на сорбцию в условиях равновесия, а не на скорость сорбции. В данном случае, pH – термодинамический фактор.

4. С увеличением концентрации 2D-структур в растворе растет число образований, состоящих из 2-х плоскостей оксида графена. Катион металла сорбируется между двумя плоскостями, образуя более прочные связи. Концентрация подобных «сэндвичевых» структур растет пропорционально квадрату концентрации оксида графена. При низких концентрациях ОГ катион металла сорбируется только на отдельные 2D-структуры. При увеличении концентрации вклад в сорбцию начинает вносить сорбция на «сэндвичи». Зависимость $\alpha(Fe^{3+}) \sim c_{2D}$ превращается в $\alpha(Fe^{3+}) \sim c_{2D}^x$, где $1 < x < 2$.



Химия для школьников 7 – 11 класса (отборочный этап) Решение задачи 3. Кремниевые нановискеры

1. $\text{SiCl}_4(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г}) = \text{Si}(\text{тв}) + 4\text{HCl}(\text{г})$
2. По уравнению реакции, из 3 молей газов образуются 1 моль Si и 4 моля газа. Т.е., количество вещества кремния в точности равно увеличению количества вещества в газовой фазе. Последнюю величину можно найти по уравнению Клапейрона-Менделеева:

$$\Delta\nu(\text{г}) = \frac{\Delta p V}{RT} = \frac{5 \cdot 10^3 \text{ Па} \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3}{8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot (363 + 273) \text{ К}} = 9,46 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$\nu(\text{Si}) = 9,46 \cdot 10^{-4} \text{ моль},$$

$$m(\text{Si}) = 28 \cdot 9,46 \cdot 10^{-4} = 0,0265 \text{ г.}$$

3. При расчёте суммарной длины нановискеров их можно рассматривать как один длинный цилиндр радиусом $r = 50/2 = 25$ нм и длиной L . Объём такого цилиндра равен:

$$V = \pi r^2 L = m / \rho,$$

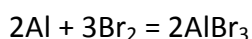
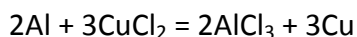
откуда

$$L = \frac{m}{\rho \pi r^2} = \frac{0,0265}{2,33 \cdot 3,14 \cdot (25 \cdot 10^{-7})^2} = 5,8 \cdot 10^8 \text{ см} = 5800 \text{ км.}$$

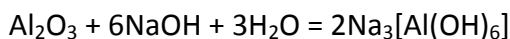
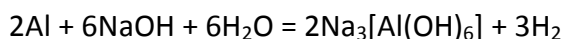
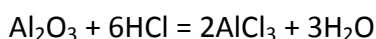
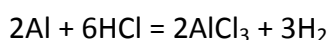


Химия для школьников 7 – 11 класса (отборочный этап) Решение задачи 4. Масса мембраны

1. Из предложенных растворов можно использовать только 6%-й раствор CuCl_2 (ответ *c*) и 3%-й раствор Br_2 (ответ *d*), так как эти вещества взаимодействуют с алюминием, но не реагируют с оксидом алюминия:



Соляная кислота и раствор гидроксида натрия для селективного удаления алюминия не подходят, так как они взаимодействуют также и с оксидом алюминия:



2. С одной стороны, масса мембраны равна

$$m = \rho_m V_m,$$

где ρ_m – плотность пористой мембраны, V_m – объём пористой мембраны.

С другой стороны, масса мембраны равна массе сплошного непористого оксида, из которого она состоит, поскольку масса пор равна нулю:

$$m = \rho_o V_o,$$

где ρ_o – плотность сплошного оксида, V_o – его объём.

Так как объём мембраны складывается из объёма сплошного оксида и объёма всех пор V_p , то

$$V_m = V_o + V_p.$$

Следовательно,

$$\rho_m V_m = \rho_o V_o$$

$$\rho_m V_m = \rho_o (V_m - V_p)$$

$$\rho_m = \rho_o \left(1 - \frac{V_p}{V_m} \right)$$

Объём мембраны равен

$$V_m = SH,$$

где S – площадь, H – толщина мембраны.

Объём всех пор равен

$$V_n = vN = shN = \pi r^2 hN = \pi r^2 HN,$$

где v – объём одной поры, N – число пор в мембране, s – площадь основания цилиндра, являющегося порой, h – высота цилиндра, являющаяся толщиной мембраны, r – радиус цилиндра, являющегося порой. Следовательно, плотности мембран равны:

$$\rho_{m,1} = \rho_o \left(1 - \frac{\pi r_1^2 HN}{SH} \right) = \rho_o \left(1 - \frac{\pi r_1^2 N}{S} \right),$$

$$\rho_{m,2} = \rho_o \left(1 - \frac{\pi r_2^2 N}{S} \right).$$

Отношение плотностей:

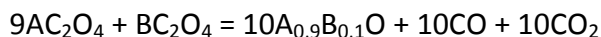
$$\frac{\rho_{m,1}}{\rho_{m,2}} = \frac{1 - \frac{\pi r_1^2 N}{S}}{1 - \frac{\pi r_2^2 N}{S}} = \frac{1 - \pi r_1^2 n}{1 - \pi r_2^2 n} = \frac{1 - 3,14 \cdot (10 \cdot 10^{-3} \text{ мкм})^2 \cdot 98 \text{ мкм}^{-2}}{1 - 3,14 \cdot (25 \cdot 10^{-3} \text{ мкм})^2 \cdot 98 \text{ мкм}^{-2}} = 1,2$$

Таким образом, плотность первой мембраны в 1,2 раза больше плотности второй мембраны.



Химия для школьников 7 – 11 класса (отборочный этап) Решение задачи 5. Сложный оксид

1. В результате обжига в инертной атмосфере при 1200°C оксалаты разложились до соответствующих оксидов металлов А и В, которые образовали соединение С, то есть сложный оксид состава $A_{0,9}B_{0,1}O$, так как по условию задачи соотношение оксалатов было 9:1. Уравнение реакции:



Чтобы найти атомные массы металлов А (a) и В (b), а также массы оксалатов (x и y), составим систему уравнений, исходя из условий задачи и стехиометрии реакции:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{x}{9(a+12 \cdot 2+16 \cdot 4)} = \frac{y}{b+12 \cdot 2+16 \cdot 4} \\ \frac{x}{9(a+12 \cdot 2+16 \cdot 4)} = \frac{1,0699}{10(0,9a+0,1b+16)} \\ x+y=2,0240 \\ \frac{a+12 \cdot 2+16 \cdot 4}{0,9a+0,1b+16} = 1,8998 \end{array} \right.$$

Решая систему, находим:

$$x = 1,8293 \text{ г,}$$

$$y = 0,1947 \text{ г,}$$

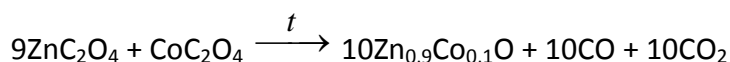
$$a = 65,39 \text{ г/моль,}$$

$$b = 58,90 \text{ г/моль.}$$

Найденные атомные массы соответствуют цинку и кобальту (58,90 г/моль близко также к никелю, но его оксалат имеет зеленоватую, а не розовую окраску).

Таким образом, металл А – Zn, металл В – Co, соединение С – $Zn_{0,9}Co_{0,1}O$.

2. Уравнение реакции:



3. Определим площадь поверхности порошка. Площадь поверхности одной наночастицы равна площади поверхности шара:

$$S_1 = 4\pi R^2$$

Площадь поверхности N таких частиц равна

$$S = 4\pi R^2 N$$

Аналогично, суммарный объём N шарообразных наночастиц равен:

$$V = \frac{4}{3} \pi R^3 N = \frac{m}{\rho}$$

Следовательно,

$$N = \frac{3m}{4\pi R^3 \rho}$$

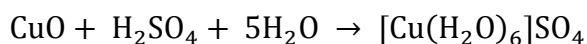
Значит,

$$S = 4\pi R^2 \cdot \frac{3m}{4\pi R^3 \rho} = \frac{3m}{R\rho} = \frac{3 \cdot 1,0699 \text{ г}}{30 \cdot 10^{-7} \text{ см} \cdot 5,65 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}} = 1,89 \cdot 10^5 \text{ см}^2 = 18,9 \text{ м}^2$$

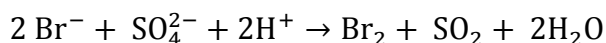


Химия для школьников 7 – 11 класса (отборочный этап) Решение задачи 6. Новое соединение

1. Используя информацию о термическом окислении соединения в токе кислорода можно сделать вывод о том, что соединение содержит бром, имеющий молекулярную массу 80. Вторым присутствующим в соединении элементом является медь, образующая твердый продукт черного цвета CuO, взаимодействующий с серной кислотой с образованием раствора голубого цвета, согласно реакции:



При взаимодействии с серной кислотой протекает окисление бромид-иона до брома, выглядящее как «вскипание» раствора, приводящее к окрашиванию раствора в коричневый цвет. Ионное уравнение процесса имеет вид:



При взаимодействии с бензолом происходит экстракция брома в неполярный растворитель с окрашиванием последнего в красновато-коричневый цвет.

Рассчитаем мольное отношение брома и меди, используя информацию о потере массы образцом при испарении брома и массу оксида меди(II):

$$n(\text{Br}):n(\text{Cu}) = \frac{0,000537 \text{ г}}{79,9 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} : \frac{0,000356 \text{ г}}{79,5 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 3 : 2$$

Рассчитаем массу оставшихся элементов:

$$1,0 - 0,537 - 63,5 \cdot 0,356 / 79,5 = 0,179 \text{ мг} = 0,000179 \text{ г.}$$

В составе бромида медь может присутствовать в степенях окисления +1 или +2. В случае Cu^{+2} заряд частицы $[\text{Cu}_2\text{Br}_3]$ будет составлять +1. В случае Cu^{+1} частица будет анионом с зарядом -1.

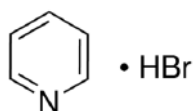
Известно, что соединение содержит азот. В этой связи логично предположить, что речь о катионе с зарядом +1, тогда анионом был бромocupрат Cu_2Br_3^- . По стехиометрии количество катиона в 3 раза меньше количества брома, откуда находим молярную массу органического катиона:

$$M = \frac{0,000179}{\frac{0,000537}{79,9} / 3} = 80 \text{ г/моль}$$

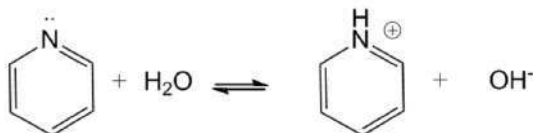
Если речь об первичном алифатическом амине RNH_3^+ , то молекулярная масса радикала R составит 63 г/моль, что соответствует C_5H_3 , структуру которого описать сложно. Кроме того, данные спектроскопии ЯМР указывают на присутствие одного типа азота и трех типов углерода в структуре соединения.

Катионом может быть катион пиридиния состава $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$.

Соответствующий бромид имеет строение:



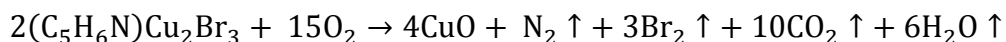
Катион пиридиния образуется при гидролизе согласно реакции:



Гидролиз усиливается в кислой среде, создаваемой бромоводородной кислотой.

Итак, неизвестное соединение – бромocupрат(I) пиридиния $(C_5H_6N)Cu_2Br_3$.

Соединение окисляется избытком кислорода воздуха по реакции:



2. Вещество можно синтезировать реакцией соединения двух бромидов согласно уравнению:



Такая реакция может протекать в инертной атмосфере, в среде абсолютированного этанола, метанола, или иного растворителя, допускающего растворение обоих компонентов. Раствор должен быть подкислен концентрированной HBr. Синтез необходимо проводить в среде инертного газа (аргона) при умеренном нагревании (до 50-60°C).



Химия для школьников 7 – 11 класса (отборочный этап) Решение задачи 7. Нанонити

1. Из условия известно, что при нагревании до 370°C из образца удаляется вода. Рассчитаем молекулярную массу $\text{MX} \cdot \text{H}_2\text{O}$:

$$M = 18 / 0,0471 = 382 \text{ г/моль}$$

Отметим, что вещество обладает окислительными свойствами, так как способно реагировать с алюминием при нагревании. Таким поведением обладают высшие оксиды ряда металлов, а также полигалогениды. Очевидно, что полигалогениды не подходят, так как их разрушение при нагревании происходит в диапазоне температур, где удаляется только структурная вода. В числе оксидов, способных окислить алюминий при повышенных температурах, большое число металлов (см. Алюмотермия или Алюминотермия).

Из условия известно, что оксид медленно растворяется в азотной кислоте, приводя к раствору бледно-желтого цвета. Окрашивание раствора может быть связано с образованием катиона металла. Многие металлы, высшие оксиды которых могут восстанавливаться методом алюмотермии, окрашивают водный раствор за счет образования аква-комплексов.

Важной является информация о том, что растворимость образца повышается при добавлении перекиси водорода, приводящей к образованию бордового раствора. Комплексные соединения с пероксид-анионом O_2^{2-} характерны лишь для нескольких металлов, при этом яркое окрашивание дают титан, ванадий, хром.

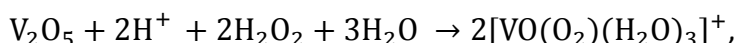
Высший оксид ванадия V_2O_5 способен взаимодействовать с перекисью водорода таким образом, что протекает частичное восстановление желтого V(V) до синего V(IV), что и приводит к окрашиванию раствора в бордовые и коричневые цвета. $M(\text{V}_2\text{O}_5) = 182 \text{ г/моль}$. Молярная масса 382 г/моль соответствует 2 молям V_2O_5 и 1 молю воды. Состав нанонитей соответствует формуле $2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

2. Растворение гидратированного оксида ванадия протекает по реакции:

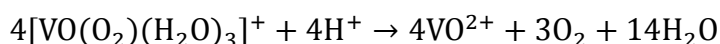


при этом образуется катион VO_2^+ , окрашивающий раствор в желтый цвет.

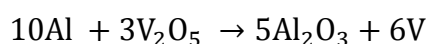
Реакция оксида ванадия с перекисью водорода приводит к образованию комплексного катиона (упрощенная формула VO_3^+):



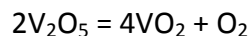
который в сильноокислой среде восстанавливается до катиона ванадила VO^{2+} :



При взаимодействии нанонитей оксида ванадия с алюминием возможно протекание следующей реакции:



При термической обработке выше 650°C оксид разлагается, что сопровождается изменением цвета и выделением кислорода:

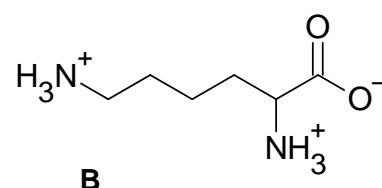
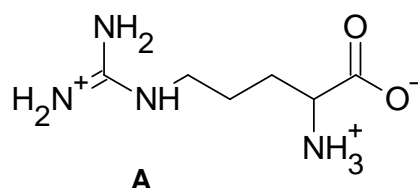
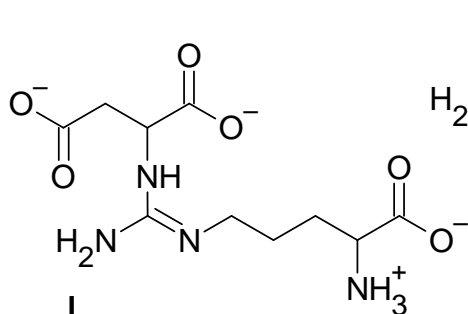
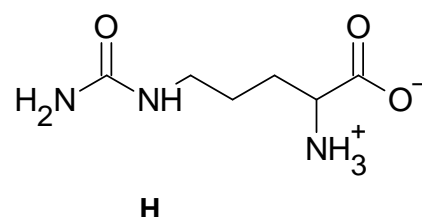
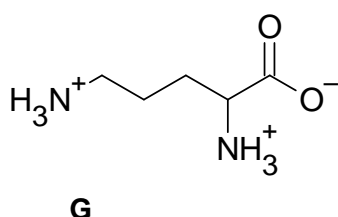
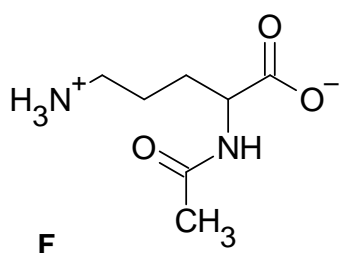
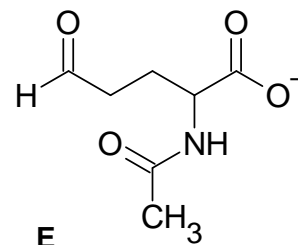
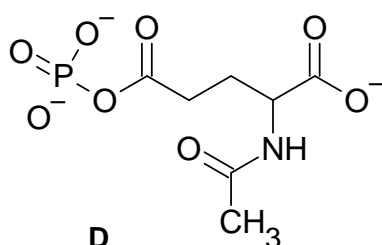
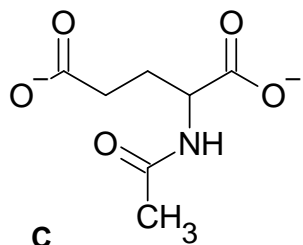


3. В состав продукта гидротермального синтеза нанонитей $V_2O_5 \cdot 0.5H_2O$ входит вода, присутствие которой недопустимо в ячейке. Взаимодействие воды с литиевым электродом приводит к реакции с выделением водорода и теплоты и пассивации анода. По этой причине нанонити не могут применяться в литий-ионных аккумуляторах в полученном виде. В то же время, возможно применение обезвоженного продукта.
4. В химической промышленности продукт дегидратации нанонитей, декорированный наночастицами золота, может быть актуален в процессах конверсии углеводов в реакциях окисления и аммонолиза.



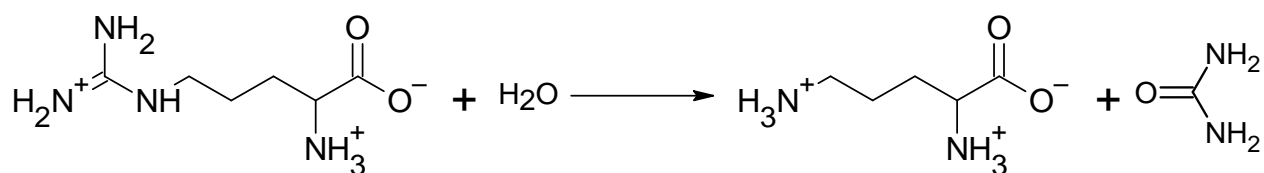
Химия для школьников 7 – 11 класса (отборочный этап)
Решение задачи 8. Дружелюбные белки

1.



По **1 баллу** за структуры **A** и **B**, по **0.5 балла** за структуры **C – I**.

2.



3. Электростатическое взаимодействие – образование солевого мостика, ионной пары.

4. Найдем прямоугольное сечение куба, проходящее через два центральносимметричных ребра. Обозначим сторону куба x .

Диагональ грани равна $(2x^2)^{1/2}$. Сечение – прямоугольник со сторонами x и $(2x^2)^{1/2}$. Диагональ этого прямоугольника – диаметр сферы.

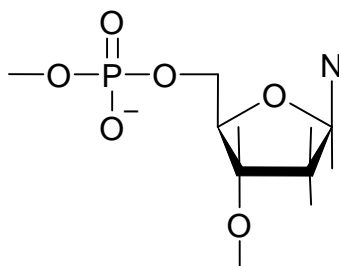
Тогда $2x^2 + x^2 = 196$, $x^2 = 65.3$, $x = 8.1$ нм.

1,8 оборота вокруг сечения: $8.1 \cdot 4 \cdot 1.8 = 58.2$ нм.

Количество контактов равно: $58.2 \text{ нм} / 0.35 \text{ нм} = 166$.

Принимается любой другой разумный расчет.

5. Водородные связи между группами пептидной связи белка и ОН-группами остатка дезоксирибозы.
6. Влияние будет многоплановым. Связи электростатической природы (ионные пары и водородные связи) будут упрочняться, а гидрофобные взаимодействия ослабевать. При какой-то концентрации изопропанола произойдет разрушение октамера и/или разворачивание субъединиц белка, при этом неупорядоченные структуры, поддерживающиеся за счет связей электростатической природы, сохранятся. При определенной концентрации возможно выпадение комплекса в осадок в результате компенсации зарядов при образовании связей ПБ с разными ОБ.
7. Вне зависимости от типа основания, при биосинтезе мономера происходит восстановление. Единственный разумный с точки зрения метаболизма процесс – восстановление D-рибозы до 2'-дезоксид-рибозы, то есть ПБ – ДНК, а белки – гистоны:





Химия для школьников 7 – 11 класса (отборочный этап)
Решение задачи 9. Наночастицы на целлюлозе

1. Из 2,00 г металла можно получить 3,15 г нитрата состава $X(NO_3)_m$.

Из условия $n(M) = n(X(NO_3)_m)$ легко получить:

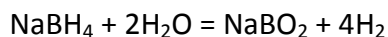
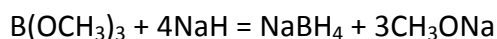
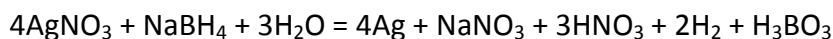
$$M(X) = 107,8m, m = 1, X = Ag.$$

Y – сильный восстановитель, который при взаимодействии с водой выделяет водород. Очевидно, это – один из гидридов. Из условия на массовую долю делаем вывод, что Y – $NaBH_4$. Действительно, $\omega(Na) = 23 / 38 = 0,605 > 60\%$.

Z – триалкилборат $B(OR)_3$, где R = CH_3 или C_2H_5 .

По **2 балла** за каждое вещество (**0 баллов**, если формулы X и Y не подтверждены расчетом).

2. Уравнения реакций (по **0,75 балла**)



3. Целлюлоза с нанесенными на нее наночастицами серебра может быть использована для обеззараживания воды. Засчитывается любое другое разумное применение.



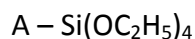
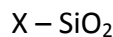
Химия для школьников 7 – 11 класса (отборочный этап)
Решение задачи 10. Превращения наночастиц

1. Очевидно, что А – этиловый эфир, потому что в ходе реакции с водой количество этанола в растворе растёт. В задаче описан способ синтеза наночастиц SiO₂ (вещество X) из тетраэтоксисилана Si(OC₂H₅)₄ (вещество А). Порошок В – наночастицы SiO₂ на графите, SiO₂/С. При прокаливании углерод восстанавливает SiO₂ до карбида кремния SiC (вещество D). При растворении карбида кремния в смеси азотной и плавиковой кислот образуется кремнийфтороводородная кислота H₂SiF₆, вещество Z – ее калиевая соль K₂SiF₆. Проверяем по массовой доле самого тяжелого элемента:

$$\omega(K) = 2 \cdot 39 / 220 = 0,3545 = 35,45\%,$$

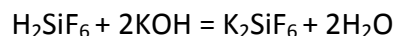
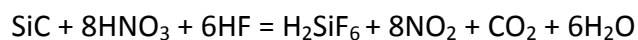
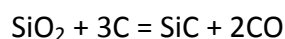
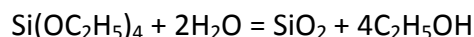
что полностью соответствует условию.

Итого:



(по **1 баллу** за формулу)

2. Уравнения реакций:



(по **1 баллу** за первые три реакции, четвертая не оценивается).

3. При нагревании на воздухе происходит полное выгорание углерода.
4. Для полного восстановления отношение на 1 моль SiO₂ (60 г) надо взять 3 моля C, которые содержатся в 0.25 моль C₁₂H₂₂O₁₁ (85,5 г). Отношение масс 60 : 85,5 0,7 = 7 : 10. То есть, для полного восстановления нужно взять смесь 7 массовых частей SiO₂ и 10 частей сахарозы.
5. SiC (вещество Y) – абразивный материал, наночастицы Y – модифицирующие нанодобавки для чугунов.