

Задачи заключительного тура олимпиады по химии 2020/21 уч.г. 9 и 10 классы

Задача 1. Метод Винклера (8 б)

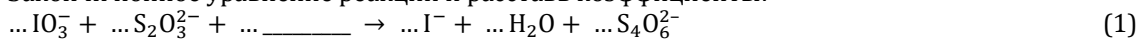
Для определения содержания кислорода в воде используется метод Винклера, в основе которого лежат окислительно-восстановительные реакции соединений марганца. К исследуемой пробе воды сначала добавляют раствор содержащий Mn^{2+} ионы, которые в щелочной среде под действием растворённого кислорода окисляются до $Mn(III)$ (**реакция 1**). Затем раствор подкисляют и добавляют избыток иодид ионов, в результате чего $Mn(III)$ восстанавливается обратно до $Mn(II)$ и образуется иод (**реакция 2**). Выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия (**реакция 3**) и по полученному результату рассчитывают содержание кислорода в пробе.

а) Закончи ионные уравнения реакций и расставь коэффициенты: (3)

1. $\dots Mn^{2+} + \dots O_2 + \dots H_2O + \dots \rightarrow \dots Mn(OH)_3$
2. $\dots Mn(OH)_3 + \dots I^- + \dots \rightarrow \dots Mn^{2+} + \dots H_2O + \dots$
3. $\dots I_2 + \dots S_2O_3^{2-} \rightarrow \dots S_4O_6^{2-} + \dots$

Перед титрованием необходимо определить точную концентрацию титранта. Для определения концентрации тиосульфата натрия использовали раствор иодата калия известной концентрации ($45,30 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$). На титрование $25,00 \text{ см}^3$ раствора тиосульфата потребовалось $20,21 \text{ см}^3$ раствора иодата.

б) i) Закончи ионное уравнение реакции и расставь коэффициенты:



ii) Рассчитай концентрацию раствора тиосульфата натрия ($\text{ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$). (2)

Для определения содержания кислорода взяли $150,0 \text{ см}^3$ пробы воды. Затем добавили $1,00 \text{ см}^3$ раствора $MnSO_4$ и $1,00 \text{ см}^3$ раствора $NaOH$. После этого добавили $2,00 \text{ см}^3$ концентрированной серной кислоты и $1,00 \text{ см}^3$ раствора NaI . На титрование $25,00 \text{ см}^3$ полученного раствора потребовалось $20,20 \text{ см}^3$ титранта, описанного в пункте **б) ii)**.

д) Рассчитай содержание кислорода в пробе ($\text{мг} \cdot \text{дм}^{-3}$). Если тебе не удалось рассчитать концентрацию титранта в пункте **б)**, предположи, что $c(Na_2S_2O_3) = 1 \text{ ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$. (2)

Задача 2. Позолота (8 б)

Жизнь учёных может быть очень красочной. Например, изобретатель Вернер фон Сименс однажды попал в тюрьму из-за участия в дуэли в качестве секунданта. Чтобы не скучать за решёткой, он прихватил с собой стеклянную банку, электроды, источник тока, серебряную ложку, золотую монету и реагенты, купленные в местной аптеке. В тюрьме он синтезировал из реагентов соль золота $Na_3[Au(S_2O_3)_2]$, а затем собрал электролизёр для экспериментов по осаждению металлов. Для этого он приготовил в стеклянной банке раствор синтезированной соли золота, в который погрузил электроды – золотую монету и серебряную ложку – и подсоединил их к внешнему источнику тока. Под напряжением на поверхности серебряной ложки начал образовываться тонкий слой золота. Так Сименс изобрёл новый способ гальванизации золотом.

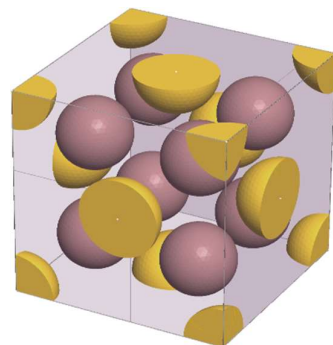
а) Напиши уравнение полуреакции, происходящей на катоде. (1)

б) Рассчитай предельную толщину слоя золота (мкм), что мог образоваться на ложке, если её гальванизовали по методу Сименса на протяжении 10 минут при плотности тока $20 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$. Плотность золота $\rho_{Au} = 19,30 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Число Фарадея $F = 96485 \text{ А} \cdot \text{с} \cdot \text{моль}^{-1}$. (3)

На сегодняшний день электроосаждение золота и других металлов активно используется в ювелирном деле. Например, приготовление “синего золота” относится к одному из новейших способов покрытия металлами. На предмет сначала наносят слой золота. Затем позолоченный предмет опускают в раствор $(In(H_2NSO_3)_3)$ и при помощи электролиза осаждают слой индия. После этого поверхность нагревают. При нагревании атомы индия диффундируют в элементарную ячейку золота и заполняют пустоты между атомами золота (см рисунок). В результате получается интерметаллид $AuIn_x$. *Элементарная ячейка – это “вырез” кристаллической решётки, характеризующий строение всего кристалла.*

с) Определи x , если в элементарной ячейке $AuIn_x$ один атом In окружает четыре атома Au . (2)

д) Рассчитай, сколько минут потребуется для покрытия индием в пункте **б)** позолоченной ложки, чтобы получить $AuIn_x$, если для электролиза используется такая же плотность тока ($20 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$). (2)

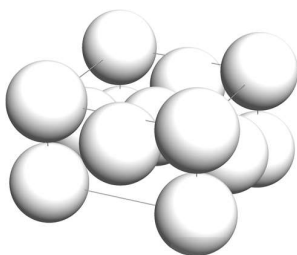


Задача 3. Структура и свойства (8 б)

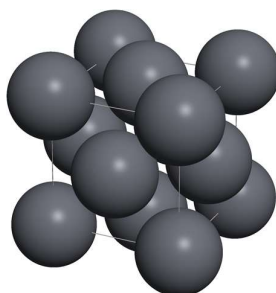
Простые вещества **A**, **B** и **C**, чьи элементарные решетки проиллюстрированы ниже, образованы элементами, находящимися в одной группе периодической системы. Все три вещества реагируют с простым веществом **X**. При этом, в зависимости от условий, реакции **A** даёт соединения AX_m и AX_n , разность молярных масс которых $M(AX_n) - M(AX_m)$ равна $70,9 \text{ г·моль}^{-1}$, а сумма $M(AX_n) + M(AX_m)$ равна $450,1 \text{ г·моль}^{-1}$. В реакции **B** и **C** с **X** образуются соответственно BX_m ($278,1 \text{ г·моль}^{-1}$) и CX_n . Вещества AX_n и CX_n использовались в Первой мировой войне из-за способности на влажном воздухе образовывать раздражающий кожу дым **HX**. В отличие от них вещества AX_m и BX_m , разность молярных масс которых $M(BX_m) - M(AX_m)$ равна $88,5 \text{ г·моль}^{-1}$, устойчивы на воздухе. На сегодняшний день реакцию AX_n с водой используют в синтезе наилегчайшего твёрдого материала – аэрогеля **Q**. Из $0,823 \text{ г C}$ можно теоретически получить $1,76 \text{ г}$ оксида **D**.

Элементарная ячейка – это “вырез” кристаллической решётки, характеризующий строение всего кристалла.

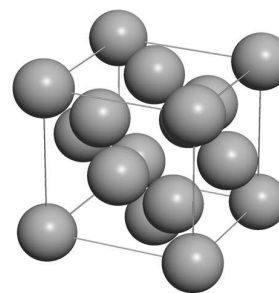
A
координационное число: 6



B
координационное число: 12



C
координационное число: 4



- Определи при помощи вычислений вещества **A–C** и **X**. (4)
 - Объясни зависимость температуры плавления простых веществ **A**, **B** и **C** – $T_{\text{пл}}(\text{A}) < T_{\text{пл}}(\text{B}) \ll T_{\text{пл}}(\text{C})$ – от их структуры (координационного числа, т. е. числа соседних атомов). (2)
- В особенных условиях возможно синтезировать молекулярную жидкость BX_n и полимер CX_m .
- Расставь коэффициенты в уравнениях синтеза BX_n и CX_m : (2)
 - $BX_m + \dots HX + \dots X_2 \rightarrow H_2BX_6$
 - $H_2BX_6 + \dots NH_4X \rightarrow (NH_4)_2BX_6 + \dots HX$
 - $(NH_4)_2BX_6 + \dots H_2SO_4 \rightarrow BX_4 + \dots HX + (NH_4)_2SO_4$
 - $CX_n + \dots C \rightarrow \dots CX_m$

Задача 4. Получение солей (10 б)

В учебниках зачастую перечислены 10–14 способов получения солей.

основание + кислота	металл + основание	соль + основание
основание + кислотный оксид	металл + кислота	соль + кислота
основной оксид + кислота	металл + соль	соль + соль
основной оксид + кислотный оксид	металл + неметалл	

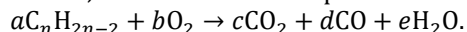
- Напиши четыре уравнения реакций, которые описывают различные способы получения солей олова из металлического олова. Получаемые соли могут быть как одними и теми же, так и различными. (4)
- Напиши три уравнения реакций, которые описывают различные способы получения солей олова из сульфата олова(II). Получаемые соли могут быть как одними и теми же (за исключением сульфата олова(II)), так и различными. (3)

Существует множество альтернативных способов получения солей. Например, если герметичную камеру заполнить используемыми в медицине изотопами ^{127}A и ^{133}A в соотношении 1:1, то в результате радиоактивного распада образуется соль **B** ($M = 259,8 \text{ г·моль}^{-1}$). А твёрдую соль **C** ($M = 416,4 \text{ г·моль}^{-1}$) можно получить охлаждением газообразного хлорида **D** ($M = 208,2 \text{ г·моль}^{-1}$).

- Напиши уравнения реакций получения солей **B** и **C**. (2)
- Предложи ещё один, не упомянутый в задаче способ получения солей и напиши пример уравнения реакции, описывающий этот способ. (1)

Задача 5. Сварка (10 б)

Алкины – это углеводороды, т. е. состоящие из водорода и углерода органические соединения, в которых присутствует хотя бы одна тройная связь углерод–углерод. Горение алкинов можно описать уравнением, учитывающем как полное, так и неполное сгорание:



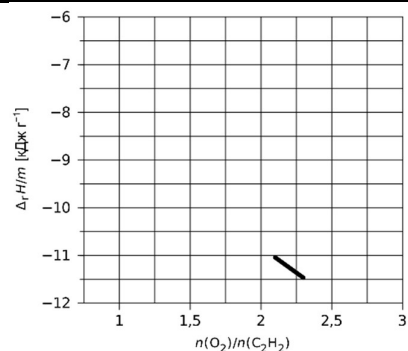
Простейшим алкином является этин (C_2H_2), горение которого даёт высокотемпературное пламя пригодное для сварки. На практике достаточно большая эффективность сгорания достигается при использовании смеси кислорода и этина с массовым соотношением $m(O_2)/m(C_2H_2)$ в пределах от 2,6 до 2,8. Для различных смесей кислорода и этина тепловой эффект реакции на массу смеси ($kJ \cdot g^{-1}$) выражается следующим уравнением:

$$\frac{\Delta_r H}{m} = \frac{c \cdot \Delta_f H(CO_2) + d \cdot \Delta_f H(CO) + e \cdot \Delta_f H(H_2O) - a \cdot \Delta_f H(C_2H_2) - b \cdot \Delta_f H(O_2)}{a \cdot M(C_2H_2) + b \cdot M(O_2)},$$

где $\Delta_r H$ – это изменение энтальпии реакции, т. е. тепловой эффект, $\Delta_f H$ – это энтальпия образования соответствующего вещества (теплота, выделяющаяся при образовании соединения из простых веществ) и $m = m(O_2) + m(C_2H_2)$.

Соединение	C_2H_2	O_2	CO_2	CO	H_2O
$\Delta_f H$ [$kJ \cdot mol^{-1}$]	226,7	0	-393,5	-110,5	-241,8

- Напиши уравнение горения этина, соответствующее наибольшему возможному значению теплового эффекта ($\Delta_r H$). (1)
 - Рассчитай наибольшее возможное значение теплоты ($\Delta_r H$) сгорания 1 моль C_2H_2 . (1)
- Напиши с наименьшими целочисленными коэффициентами уравнение реакции, соответствующее применяемому на практике соотношению $m(O_2)/m(C_2H_2) = 2,6...2,8$. (2)
- Заверши график зависимости $\Delta_r H/m$ от мольного соотношения кислорода и этина (в интервале $n(O_2)/n(C_2H_2) = 0,75...3$). (6)



Задача 6. Химия XX века: благородные газы (10 б)

Благородный газ X реагирует со фтором образуя соединения A, B и C. Вещество C при взаимодействии с водой дает соединения благородного газа – D и E. Между веществом B и водой происходит реакция, в ходе которой образуются X и E. В реакции A с водой выделяется X. В таблице дано процентное содержание фтора в соединениях A–E по массе (w_F):

Соединение	A	B	C	D	E
w_F (%)	22,45	36,66	46,47	34,03	0

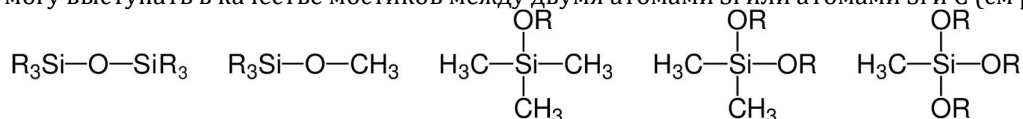
- Определи при помощи расчётов благородный газ X. (2)
- Обоснуй, почему благородный газ X химически активнее прочих благородных газов. (1)
- Закончи ионные уравнения реакций и расставь коэффициенты: (4)
 - ... (A) + ... $H_2O \rightarrow$... HF + ... O_2 + ... (X)
 - ... (B) + ... $H_2O \rightarrow$... HF + ... O_2 + ... (E) + ... (X)
 - ... (C) + ... $H_2O \rightarrow$... HF + ... (D)
 - ... (C) + ... $H_2O \rightarrow$... HF + ... (E)

Самое первое соединение X было получено в 1962 году Нилом Бартлеттом, когда тот изучал химические свойства сильного окислителя Y. Вещество Y способно окислить даже кислород образуя соль Q с массовым соотношением кислорода, металлического элемента M и фтора 9,38 : 57,20 : 33,42. Нил Бартлетт заметил, что первые энергии ионизации для молекулы кислорода и благородного газа X очень близки (соответственно $1164 kJ \cdot mol^{-1}$ и $1170 kJ \cdot mol^{-1}$). Зная это, он предположил, что энтальпии образования соли кислорода (Q) и гипотетической соли благородного газа X (Z) приблизительно равны. Для проверки гипотезы он провел реакцию между X и Y и получил соль Z.

- Определи при помощи расчётов соединение Q. (2)
- Объясни, почему энтальпии образования Q и Z приблизительно равны. (1)

Задача 7. Силикон или полисилоксан (10 б)

Фредерик Стэнли Киппинг был первопроходцем в области исследований полисилоксанов (R_2SiO). Он придумал называть эти соединения силиконами по аналогии с названием соединений углерода кетонами (R_2CO). Однако, по своему строению кетоны и силиконы сильно отличаются. Полисилоксаны – это полимеры, которые можно представить формулой $R_kSi_lO_m$, где обозначает алкильную группу, например, $-CH_3$. В полисилоксанах каждый атом кремния образует четыре связи с атомами кислорода и углерода. При этом каждый атом кремния может быть связан не более с чем с тремя атомами O, а атомы O могут выступать в качестве мостиков между двумя атомами Si или атомами Si и C (см рисунок).



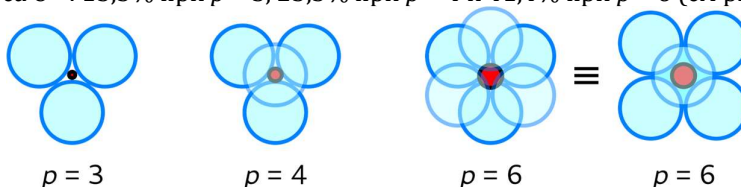
- a) Нарисуй по две структурные формулы изомеров соединений **i)** $(CH_3)_{10}Si_4O_6$ и **ii)** $(CH_3)_8Si_4O_6$, содержащих не более двух различных типов окружения Si. Изомеры – это соединения, которые состоят из одинакового числа атомов одних и тех же химических элементов, но различаются по своей структуре. В случае структурных изомеров различен порядок соединения атомов в молекуле.

(4)

- b) Нарисуй структурные формулы соединений **i)** $(CH_3)_4Si_4O_6$ и **ii)** $(CH_3)_6Si_4O_6$.

(2)

Для понимания различия в химии углерода и кремния рассмотрим геометрию анионов $CO_{p^{q-}}$ и $SiO_{p^{q-}}$. Предположим, что содержащиеся в этих анионах O^{2-} , C^{4+} и Si^{4+} представляют собой сферы с радиусами 1,35 Å, 0,15 Å и 0,30 Å, соответственно. Структура аниона устойчива, если C^{4+} или Si^{4+} схожи по размеру (чуть меньше) с пустотой между p ионами O^{2-} . Известно, что радиус пустоты образованной p ионами составляет от радиуса O^{2-} : 15,5% при $p = 3$, 25,5% при $p = 4$ и 41,4% при $p = 6$ (см рисунок).



- c) Обоснуй, какие из соединений стабильны при нормальных условиях: Na_2CO_3 , Na_4CO_4 , Na_6CO_6 , Na_2SiO_3 , Na_4SiO_4 , Na_6SiO_6 .
- d) Обоснуй, какое соединений из пунктов a)–b) наиболее **неустойчиво**. При ответе учти как стерическое, так и электростатическое отталкивания.

(3)

(1)

Задача 8. Лимонад (10 б)

При изготовлении лимонада в бутылку налили 2,00 дм³ негазированного напитка. Затем в атмосфере CO_2 бутылку закрыли. Давление в закрытой лимонадной бутылке при 20 °C составило 1,5 атм. При этом объем газообразной фазы (V), содержащей 98% CO_2 по объему, был ровно в 24 раза меньше объема лимонада. Равновесие между CO_2 из газообразной фазы и растворённым CO_2 описывается константой равновесия (константа Генри): $K_H = \frac{c}{p} = 3,3 \cdot 10^{-2}$ моль·дм⁻³·атм⁻¹, где c – это концентрация CO_2 (моль·дм⁻³) в лимонаде, а p – парциальное давление CO_2 в газообразной фазе. Парциальное давление CO_2 равняется давлению CO_2 в смеси газов.

- a) Растворимость CO_2 зависит от давления, температуры и pH раствора. Как следует изменить эти параметры, чтобы повысить растворимость CO_2 ? Отметь крестиком правильные ответы в таблице.

(3)

Параметр	повысить/увеличить	понижить/уменьшить	оставить неизменным
давлением			
температура			
pH раствора			

- b) Какой газ занимает оставшиеся 2% объема в газообразной фазе?
- c) Рассчитай количество (моль) **i)** газообразного и **ii)** растворённого CO_2 в **закрытой** бутылке. Подсказка: $pV = nRT$, где $R = 0,08206$ атм·дм³·моль⁻¹·K⁻¹.
- d) Покажи при помощи расчётов, в какой из фаз (жидкой или газообразной) было бы больше CO_2 , если бы при тех же условиях (20 °C и 1,5 атм) лимонад занимал ровно половину объема бутылки.
- e) Рассчитай количество CO_2 растворённого в 2,00 дм³ лимонада из **открытой** бутылки, если температура и pH раствора неизменны, а парциальное давление CO_2 в воздухе равно 0,00040 атм.

(1)

Задача 9. Химия XXI века: зелёные жидкости!? (12 б)

Ионные жидкости (т. е. жидкости состоящие из ионов) считаются более экологичной (т.н. “зелёной”) альтернативой жидким молекулярным растворителям, так как практически не испаряются. При этом производство многих ионных жидкостей нельзя считать “зелёным” из-за низкой *атомной экономики*. Атомная экономия выражается как отношение молярной массы конечного продукта цепочки реакций к сумме молярных масс всех участвующих реагентов. Например, при производстве тетрафторидобората 1-этил-3-метилимидазолия ($C_6H_{11}N_2BF_4$) атомная экономия не превышает 23%. Структурная формула и схема синтеза $C_6H_{11}N_2BF_4$ представлена ниже на схеме.

- a) Нарисуй структурные формулы CH_3OH , CH_2O , C_2H_4 , C_2H_5Cl , CH_3CHO , $C_2H_2O_2$, $C_3H_6N_2$ и $C_4H_6N_2$, которые указаны на схеме процесса синтеза $C_6H_{11}N_2BF_4$. (8)
- b) Напиши суммарное уравнение процесса синтеза $C_6H_{11}N_2BF_4$. (4)

