

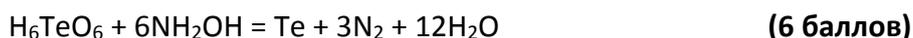


Химия для школьников 7 – 11 класса (заключительный этап)
Вариант II. Решения

Решение задачи 1. Синтез полупроводника (8 баллов)

Простые вещества – Te (полупроводник, продукт восстановления H_6TeO_6) и N_2 (продукт окисления NH_2OH). **(2 балла)**

Уравнение реакции:



(Если есть все вещества, но неверные коэффициенты, – **3 балла**. Если вещества не все, или есть неправильные, – **0 баллов**).

Решение задачи 2. Соединение кремния с азотом (8 баллов)

1. Широко распространенные в земной коре продукты сгорания – SiO_2 и N_2 . Следовательно, бинарное соединение – нитрид кремния. Обозначим его Si_xN_y . Индексы x и y определим расчетом:

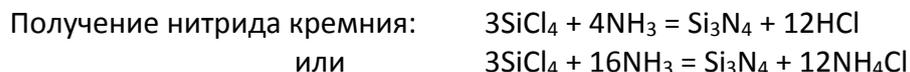
$$v(\text{SiO}_2) = 3.60 / 60 = 0.06 \text{ моль}, \quad v(\text{Si}) = v(\text{SiO}_2) = 0.06 \text{ моль}.$$

$$v(\text{N}_2) = 0.896 / 22.4 = 0.04 \text{ моль}, \quad v(\text{N}) = 2v(\text{N}_2) = 0.08 \text{ моль}.$$

$$v(\text{Si}) : v(\text{N}) = 0.06 : 0.08 = 3 : 4, \text{ формула нитрида Z – } \text{Si}_3\text{N}_4. \quad \text{(4 балла)}$$

Масса нитрида 2.80 г не используется, она нужна только для проверки.

2. Уравнения реакций.



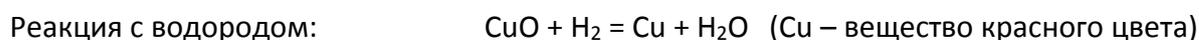
(по **2 балла** за уравнение. Если неверные коэффициенты, но все вещества верные – по 1 баллу. Уравнения с неверной формулой нитрида не оцениваются).

Решение задачи 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. Черный оксид, который при восстановлении превращается в красное вещество, а при растворении в серной кислоте дает синий раствор, – оксид меди(II), CuO. **(2 балла)**

2. Уравнения реакций.



(по 2 балла за уравнение. Если неверные коэффициенты, но все вещества верные – по 1 баллу).

Решение задачи 4. Простое вещество (8 баллов)

1. Твердый остаток представляет собой вещество X, взятое в избытке. Тогда получаем, что в реакцию с оксидом ртути вступило $20 - 14 = 6$ г X. $\nu(\text{HgO}) = 108.5 / 217 = 0.5$ моль. Если простое вещество реагирует с HgO в соотношении 1:1, то $\nu(\text{X}) = \nu(\text{HgO}) = 0.5$ моль. $M(\text{X}) = 6 / 0.5 = 12$ г/моль – это углерод. **(6 баллов)**

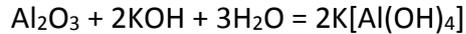
(ответ без расчетов – 0 баллов)



2. $\text{C} + 4\text{HNO}_3 = \text{CO}_2 + 4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. **(2 балла)**

Решение задачи 5. Селективная мембрана (8 баллов)

1. Катионы калия и бария, содержащиеся в водном растворе смеси KOH и Ba(OH)₂, с помощью такой мембраны разделить нельзя, поскольку оксид алюминия растворяется в щелочной среде. **(2 балла)**



2. Катионы лития и рубидия, содержащиеся в водном растворе смеси LiCl и RbCl, частично разделить можно, так как они имеют разную подвижность. Вследствие гидратации ионов в водном растворе радиус катиона рубидия меньше радиуса катиона лития, имеющего бóльшую плотность заряда. Таким образом, через мембрану преимущественно будут проникать катионы рубидия, имеющие бóльшую подвижность в водном растворе. **(3 балла)**

3. Максимальное количество ионов, которое может адсорбировать мембрана, определяется её фиксированным зарядом, модуль которого должен быть равен суммарному заряду всех адсорбированных ионов. При этом знак заряда мембраны должен быть противоположным знаку заряда адсорбированных ионов. Таким образом, заряд мембраны равен

$$Q_K = en$$

$$n = N_A v$$

$$v = \frac{m}{M}$$

$$Q_K = \frac{eN_A m}{M}$$

$$Q_M = -\frac{eN_A m}{M}$$

где Q_M – фиксированный заряд мембраны (Кл), Q_K – суммарный заряд адсорбированных катионов натрия (Кл), e – заряд катиона натрия (Кл), n – число адсорбированных катионов натрия, N_A – число Авогадро (моль⁻¹), v – количество адсорбированных катионов натрия (моль), m – масса адсорбированных катионов натрия (г), M – молярная масса натрия (г/моль).

Значит, поверхностная плотность заряда равна

$$\sigma = \frac{Q_M}{S}$$

$$\sigma = -\frac{eN_A m}{MS}$$

$$\sigma = -\frac{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{МОЛЬ}} \cdot 0,12 \cdot 10^{-3} \text{ г}}{23 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}} \cdot 1,65 \text{ м}^2} = -0,3 \frac{\text{Кл}}{\text{м}^2} \quad \text{(3 балла)}$$

Решение задачи 6. Гексаферрит стронция (20 баллов)

1. При отжиге оксалаты стронция и железа разлагаются до оксидов. Причём железо (II) на воздухе легко окисляется до железа (III). Таким образом, состав соединения **X** можно представить в виде $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$. Молярная масса **X**:

$$M = 87,62 + 16 + n \cdot (2 \cdot 55,85 + 3 \cdot 16) = (103,62 + 159,7n) \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

С другой стороны, молярная масса соединения **X** равна

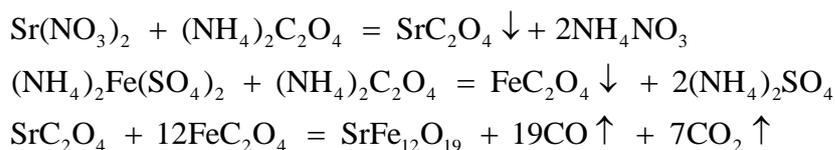
$$M = \frac{87,62 \cdot 100\%}{8,25\%} = 1062,06 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} 103,62 + 159,7n &= 1062,06 \\ n &= 6 \end{aligned}$$

Таким образом, состав соединения **X** – $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ или $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. **(4 балла)**

2. Уравнения реакций:



(5 баллов)

(первые две реакции – по **1,5 балла**, последняя – **2 балла**)

3. Так как растворимость сульфата стронция в воде слишком мала, то смешивание растворов $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ приведёт к образованию осадка SrSO_4 , устойчивого при температуре отжига, то есть при 900°C . **(2 балла)**
4. Тривиальное название соединения **X** – гексаферрит стронция (см. название задачи), поскольку на одну формульную единицу оксида стронция приходится шесть формульных единиц оксида железа. **(2 балла)**
5. Полная площадь поверхности сферических наночастиц равна $S = 4\pi R^2 n$, где R – радиус наночастицы (м), n – число наночастиц. С другой стороны, площадь поверхности равна $S = S_{\text{уд}} \cdot m$, где $S_{\text{уд}}$ – удельная площадь поверхности ($\text{м}^2/\text{кг}$), m – масса наночастиц (кг).
Следовательно,

$$\begin{aligned} 4\pi R^2 n &= S_{\text{уд}} \cdot m \\ n &= \frac{m S_{\text{уд}}}{4\pi R^2} \end{aligned}$$

Суммарный объём, который занимают эти наночастицы равен $V = \frac{4}{3}\pi R^3 n$, где R – радиус наночастицы (м), n – число наночастиц. С другой стороны, объём равен $V = \frac{m}{\rho}$, где m – масса наночастиц (кг), ρ – их плотность (кг/м³). Следовательно,

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

$$\frac{4}{3}\pi R^3 \frac{mS_{уд}}{4\pi R^2} = \frac{m}{\rho}$$

$$\frac{S_{уд} R}{3} = \frac{1}{\rho}$$

$$R = \frac{3}{\rho S_{уд}}$$

$$D = 2R = \frac{6}{\rho S_{уд}} = \frac{6}{5300 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \cdot 7300 \frac{\text{м}^2}{\text{кг}}} = 1,55 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 155 \text{ нм}$$

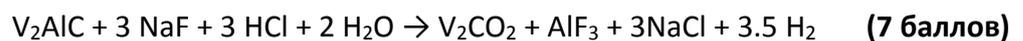
(7 баллов)

(Каждая арифметическая ошибка или неверный перевод из см в м – **минус 1 балл**. Каждая ошибка в рассуждениях или неверная формула – минус 2 балла. За попытку решить **1 балл**)

Решение задачи 7. Максены (20 баллов)

- Поскольку ионы калия полностью занимают поверхность максена, его химическая формула выглядит как $M_{n+1}X_nO_2K_2$. Из данных о ёмкости максена в K^+ -содержащем электролите можно определить его молярную массу. Ёмкость равна 239 мА*ч/г, значит молярная масса равна $96500 \cdot 2 / 239 / 3,6 = 224 \text{ г/моль}$. Отсюда молярная масса металла $M(M) = 51 \text{ г/моль}$, что соответствует ванадию, $X - C$, $n = 1$. В МАХ-фазе D массовая доля удаляемого элемента равна 19,1%, что соответствует алюминию. Таким образом, максен E имеет формулу V_2CO_2 , МАХ-фаза D – V_2AlC .

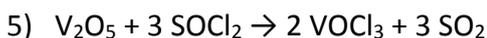
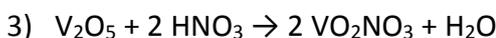
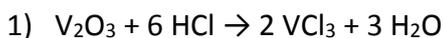
Уравнение реакции травления:



(5 баллов за формулу максена, по 1 баллу за МАХ-фазу и уравнение)

- Формула максена со связанными ионами алюминия – $V_2CO_2Al_x$. Тогда можно составить уравнение для нахождения x : $96500 \cdot 3x / 589 / 3,6 = 51 \cdot 2 + 12 + 16 \cdot 2 + 27x$. Отсюда $x = 146 / (136,5 - 27) = 1,333$. Таким образом, $x = 4/3$, ионами алюминия заполнено две трети поверхности максена. **(2 балла)**

3. Продукт отжига в атмосфере аргона – смесь карбида ванадия и оксида ванадия III, на воздухе – V_2O_5 . Уравнения реакций:



(8 баллов)

(2 балла за продукт отжига в аргоне, **1 балл** за продукт отжига на воздухе, **по 1 баллу** за каждое правильное уравнение реакции)

4. В производстве серной кислоты. V_2O_5 катализирует превращение SO_2 в SO_3 . **(1 балл)**

5. Максимум V_2NT_z . **(2 балла)**

Решение задачи 8. Нанокатализаторы. Эффект размера (20 баллов)

1. Поверхностных атомов на единицу массы становится больше. **(2 балла)**

Если в ответе говорилось, что увеличение каталитической активности связано с увеличением поверхности, участник получал 1 балл. Если в ответе говорилось об удельной поверхности (т.е. поверхности на единицу массы), ответ оценивался в 2 балла.

2. Скорость каталитической реакции, $r_{кат}$, растет пропорционально количеству каталитических центров, n . Общая масса катализатора, m , постоянная. Тогда при дроблении на кубики

$$m = nR^3 \rho_{Pt}; \quad n = \frac{m}{R^3 \rho_{Pt}}$$

Пусть каталитические центры – это определенные точки на поверхности куба, например, вершины. На каждом кубе количество таких точек постоянно и не зависит от R . Тогда количество таких центров растет пропорционально n , т.е. R^{-3} .

Пусть каталитические центры расположены на гранях, и их количество пропорционально площади граней, S , тогда

$$S = R^2; n = \frac{m}{R^3 \rho_{Pt}}; r_{кат} \sim nS \sim R^{-1}$$

(6 баллов)

Некоторые участники указали правильные ответы, но не дали никаких объяснений. Такой ответ оценивался **в 4 балла вместо 6**.

3.

- а) CO – опасный ядовитый газ. Необходимо превращать его в CO₂. Такая необходимость существует, например, в автомобильных двигателях. Катализатор можно поставить в выхлопной трубе. **(2 балла)**

б) $r_{кат} = k[O_2]^0[CO]^0[КЦ]$

Нулевые порядки реакции по CO и O₂, наблюдающиеся в эксперименте, указывают на то, что все имеющиеся в системе каталитические центры уже заняты, и дальнейшее увеличение концентрации реагентов не может ускорить реакцию. **(4 балла)**

Если в ответе приводилась только запись уравнения для скорости, а происхождение нулевых порядков не объяснялось, то баллы не начислялись.

- в) Цифры, приведенные в условии (б), показывают, что скорость реакции (т.е. количество каталитических центров) растет пропорционально R⁻². Это значит, что количество каталитических центров на одной полусфере растет пропорционально длине некоторой линии на поверхности полусферы из Au. Длина линии должна быть пропорциональна радиусу полусферы:

$$r_{кат} \sim [КЦ] \sim R^{-2}; [КЦ] \sim n \times R \sim \frac{M}{R^3} \times R \sim R^{-2}$$

Подложка влияет на каталитическую активность золота (см. пункт (а) условия). Харута предположил, что каталитические центры расположены на линии соприкосновения Au и TiO₂, т.е. на периметре полусферы, там, где образован контакт Au с подложкой. **(6 баллов)**