

## ОТКРЫТЫЕ СОРЕВНОВАНИЯ ПО ХИМИИ

Старшая группа (11 и 12 класс)

Таллинн, Тарту, Курессааре, Нарва, Пярну, Кохтла-Ярве

7 ноября 2015

1. а) Расположите следующие молекулы в порядке возрастания полярности их химических связей: HCl, HI, Br<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>.

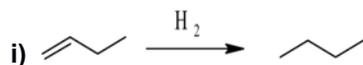
б) Определите тип химической связи (ковалентная полярная, ковалентная неполярная, ионная или металлическая) в следующих соединениях:

i) Na(Hg), ii) Li<sub>2</sub>O, iii) SiO<sub>2</sub>, iv) S<sub>8</sub>.

с) Известны средние энтальпии следующих связей:

связь	$\Delta H_f$ (кДж/моль)	связь	$\Delta H_f$ (кДж/моль)
C–C	347	O=O	498
C=C	607	H–H	436
C–H	413	O–H	464
C–O	358	C=O	805

Рассчитайте энтальпии следующих реакций:



д) Можно ли по значениям энтальпии для двух реакций решить, какая из реакций протекает быстрее? (10)

2. При сгорании топлива в автомобильном двигателе образуются побочные продукты, в том числе и оксиды азота с общей формулой NO<sub>x</sub>. Эти оксиды вызывают кислотные дожди, образование смога и разрушение озонового слоя. Содержание NO<sub>x</sub> в выхлопных газах можно уменьшить путем их избирательного каталитического восстановления аммиаком, который получается при термоллизе водного раствора мочевины.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S; (\text{NH}_2)_2\text{CO} (\Delta H_f = -333,1 \text{ кДж/моль}, \Delta S = 104,3 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K});$$

$$\text{H}_2\text{O} (\Delta H_f = -241,8 \text{ кДж/моль}, \Delta S = 188,7 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K});$$

$$\text{NH}_3 (\Delta H_f = -46,1 \text{ кДж/моль}, \Delta S = 192,3 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K});$$

$$\text{CO}_2 (\Delta H_f = -393,5 \text{ кДж/моль}, \Delta S = 213,6 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}).$$



а) Приведите как минимум 2 примера уравнений реакций с участием NO<sub>x</sub>, вызывающих кислотные дожди.

б) Определите температуру, начиная с которой протекание реакции 1 является самопроизвольным.

с) Почему термоллиз мочевины производят при температуре выше рассчитанной в пункте б)?

д) Как влияют на равновесие реакции 1: i) повышение давления, ii) понижение температуры, iii) увеличение парциального давления воды?

е) Напишите уравнения реакций избирательного каталитического окисления NO<sub>x</sub> аммиаком.

ф) Приведите формулу и название газа образующегося при неполном восстановлении NO<sub>x</sub> и пагубно влияющего на озоновый слой. (11)

3. Новоиспеченный студент-химик Вова захотел опробовать метод Риппера, применяемый производителями вина для определения содержания свободного SO<sub>2</sub>. Производители вина добавляют к вину SO<sub>2</sub> для предотвращения ферментативных и химических окислительных процессов, которые обуславливают изменения в цвете, аромате и вкусе вина. Часть SO<sub>2</sub> связывается в вине в виде соединений, а оставшаяся часть называется свободным SO<sub>2</sub>. Слишком высокое содержание свободного SO<sub>2</sub> также вызывает нежелательные изменения во вкусе и аромате, поэтому необходимо точно определять содержание свободного SO<sub>2</sub>. Для этого Вова проделал следующий опыт. Он отмерил при помощи мерной пипетки 50 мл красного вина в коническую колбу. После этого добавил H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и крахмал в качестве индикатора. Затем титровал пробу раствором йода до появления синей окраски на что потребовалось 7,0 мл титранта. Зная, что концентрация титранта равна 0,0012 М, он рассчитал, что концентрация свободного SO<sub>2</sub> равна 9,0 мг/л. Вова знал, что обычный вариант метода Риппера часто критикуют за переоценку результатов, поэтому опробовал также модифицированный метод Риппера, в котором он проделал в добавок к уже выполненному одно дополнительное титрование. Он добавил к подкисленной винной пробе H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, а затем провел титрование раствором йода. На титрование потребовалось 0,3 мл титранта.

а) Напишите уравнение основной реакции метода Риппера. Проверьте расчетами правильность полученного Вовой значения концентрации свободного SO<sub>2</sub>. Предположите, что в ходе титрования добавленные в пробу реагенты взаимодействуют лишь со свободным SO<sub>2</sub>.

б) Объясните, в чем заключается цель дополнительного титрования в модифицированном методе Риппера.

с) Автоматизированный метод Риппера с электрохимическим детектированием устраняет сразу несколько источников ошибок характерных для обычного метода. Поясните, какие это источники. (9)

4. Радиоуглеродный метод анализа позволяет по содержанию радиоактивного изотопа <sup>14</sup>C определять возраст материалов биологического происхождения. Изотоп <sup>14</sup>C образуется в атмосфере при соударении свободных нейтронов космического излучения с атомами изотопа <sup>14</sup>N. В составе CO<sub>2</sub> изотоп <sup>14</sup>C поступает в растения, а через

растения в животных. После смерти организма, содержание  $^{14}\text{C}$  уменьшается в результате радиоактивного  $\beta$ -распада с испусканием электрона из ядра атома.

**a)** Напишите уравнения ядерных реакций **i)** образования  $^{14}\text{C}$  в атмосфере и **ii)** его распада с корректным указанием массового числа и заряда ядра. Кинетика ядерного распада описывается уравнением:  $N_t = N_0 e^{-\lambda t}$ , где  $N_t$  – число атомов в момент  $t$ ,  $N_0$  – число атомов в момент  $t = 0$  и  $\lambda$  – константа радиоактивного распада.

**b)** Выведите зависимость периода-полураспада  $t_{1/2}$  (время, за которое половина изначального количества атомных ядер распадается) от константы распада  $\lambda$ . Рассчитайте значение  $t_{1/2}$  для  $\lambda = 1,21 \cdot 10^{-4} \text{ лет}^{-1}$ .

При образовании природного материала в нем происходят 15,00 распадов в мин на грамм углерода. В материале из карты сокровищ предположительно 18го века наблюдается 14,48 распадов/(г·мин).

**c)** Может ли быть карта сокровищ подлинной? Рассчитайте приблизительный возраст карты.

**d)** Можно ли использовать радиоуглеродный метод анализа для определения возраста ископаемых костей динозавров? Обоснуйте ответ расчетами.

(9)

(Сокращенный и адаптированный вариант задачи с 1-го этапа национальной немецкой олимпиады 2015-го года)

**5.** Серо-зеленого цвета гидроксид **A** реагирует с раствором KOH, образуя комплексную соль **B**. Черный оксид  $\text{PbO}_2$  реагирует с зеленого цвета раствором соли **B** в присутствии KOH, образуя желтый раствор, содержащий растворенную соль **C** и гексагидроксоплюмбид калия  $\text{K}_4[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ . При подкислении полученного раствора уксусной кислотой образуется желтый осадок **D**. В реакции с конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  вещество **C** превращается в оранжево-красный оксид **E**, легко поглощающий влагу. Оксид **E** содержит 52,00% металла **X**. В реакции **E** с разбавленным раствором аммиака образуется оранжевая соль **F**. В так называемом опыте «вулкан» соль **F** термически разлагается на оксид **G**, воду и  $\text{N}_2$ .

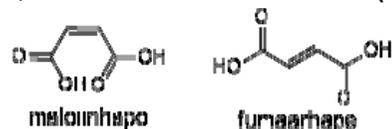
**a)** Определите расчетами элемент **X**.

**b)** Напишите формулы и названия веществ **A–F**.

**c)** Напишите уравнения описанных реакций.

(13)

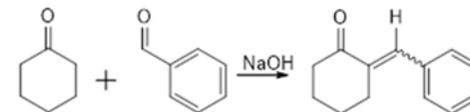
**6.** Сравним изомеры органической двухосновной карбоновой кислоты – малеиновую кислоту (*цис*-изомер) с фумаровой кислотой (*транс*-изомер).



**a)** Температура плавления *транс*-изомера равна  $300^\circ\text{C}$ , а *цис*-изомера –  $138^\circ\text{C}$ . Объясните различие, используя понятие водородной связи.

**b)** Значения  $pK_{a1}$  и  $pK_{a2}$  для фумаровой кислоты равны 3,03 и 4,44, соответственно. Для малеиновой кислоты соответствующие значения

равны 1,9 и 6,07. Объясните различие, используя понятие водородной связи.



**c)** В альдольной реакции, приведенной на схеме, образуется лишь один изомер. Нарисуйте структурную формулу изомера и обоснуйте избирательность его образования.

**d)** Под действием УФ-излучения изомер предпочтительно образующийся в альдольной реакции превращается в другой изомер. В процессе реакции оба изомера поглощают излучение и переходят в возбужденное состояние. В результате из двойной связи образуется бирадикал и становится возможным вращение вокруг одинарной связи. Соответственно, становится возможным и переход из одного изомера в другой. Учитывая, что эффективность поглощения излучения зависит от сопряжения связей (конъюгации), объясните, почему образуется второй изомер.