

Межрегиональная олимпиада школьников
«Будущие исследователи – будущее науки» - 2024/25
Химия. Финальный тур. *Время выполнения заданий – 180 минут.*

11 класс

Задача 11-1

Тринарное соединение **М** широко используется в промышленности для получения металла **Х**. Оно встречается в природе в виде минерала, однако, известно ограниченное число месторождений **М**, и в России их практически нет. По этой причине для промышленных нужд **М** получают синтетически. Основной способ промышленного получения **М** заключается в обработке соединения **А** избытком водного раствора **У** с получением водного раствора кислоты **В**. Нейтрализация полученного раствора **В** гидрокарбонатом натрия приводит к выпадению осадка **М**.

При нагревании **А** образуются два бинарных соединения: **С** и **Д**. При действии на твердое соединение **С** бинарного фторсодержащего соединения **Г** при высокой температуре образуется малорастворимая в воде бинарная соль **Е** и газ **Г**, состоящий из трех элементов в эквимольном соотношении (плотность по гелию при данной температуре равна 34.5). Если соединение **Е** сплавлять с фторидом натрия в некотором мольном соотношении, то также образуется **М**.

1. Расшифруйте соединения, обозначенные буквами, если известно, что **А** – это гидроксид **Х** с массовой долей **Х**, равной 34.6%, **У** – бинарное соединение с массовой долей водорода 5%. При действии на 3.9 г **А** избытком водного раствора **У** образуется 200 г раствора с процентным содержанием **В** равным 3.6%. Массовая доля фтора в **Г** составляет 83.8%.

2. Напишите уравнения всех упомянутых реакций.

3. Какую роль играет минерал **М** в получении металла **Х**? Как получают **Х** в промышленности? Ответ подтвердите уравнением реакции.

При расчетах используйте значения атомных масс элементов, округленные до целых чисел.

Решение

1. Установим формулы **А**, **Х** и **У**.

А – это гидроксид **Х**, общую формулу которого можно записать как $X(OH)_n$, где n – это степень окисления **Х**. Найдем молярную массу **Х**, учитывая, что массовая доля **Х** в **А** равна 34.6% или 0.346:

$$w(X) = M(X) / [M(X) + n \cdot M(OH)] = 0.346.$$

Отсюда получаем, что $M(X) / n = 9$.

Для $n = 1$, получаем $M(X) = 9$ – такую молярную массу имеет бериллий **Be**, но он проявляет в соединениях степень окисления +2, поэтому не подходит по условию задачи.

Для $n = 2$, получаем $M(X) = 18$ – нет химического элемента с такой молярной массой.

Для $n = 3$, получаем $M(X) = 27$ – такую молярную массу имеет алюминий **Al**, который проявляет в соединениях степень окисления +3.

Следовательно, **Х** – это **Al**, а соединение **А** – это гидроксид алюминия $Al(OH)_3$.

У – это бинарное соединение $ЭH_m$ с массовой долей водорода 5% или 0.05:

$$w(H) = M(H) / [M(Э) + m \cdot M(H)] = 0.05.$$

Отсюда получаем, что $M(Э) = 20 - m$.

Для $m = 1$ получаем $M(Э) = 19$ – это фтор **F**, остальные значения m не дают разумных результатов. Следовательно, **У** – это **HF**, а в реакции участвует водный раствор **HF**, то есть плавиковая кислота.

Теперь найдем молярную массу вещества **В** и его формулу, принимая, что это кислота, включающая один атом алюминия.

$$n(Al(OH)_3) = m(Al(OH)_3) / M(Al(OH)_3) = 3.9 \text{ г} / 78 \text{ г/моль} = 0.05 \text{ моль};$$

$$m(\mathbf{B}) = 200 \text{ г} \cdot 0.036 = 7.2 \text{ г};$$

$$M(\mathbf{B}) = 7.2 \text{ г} / 0.05 \text{ моль} = 144 \text{ г/моль}.$$

Катионы трехвалентных металлов, к которым относится Al, образуют с фторид-ионами анионы состава AlF_4^- , AlF_5^{2-} и AlF_6^{3-} , то есть минерал **B** имеет формулу $\text{H}_z[\text{AlF}_{(z+3)}]$.

$$1 \cdot z + 27 + 19 \cdot (z+3) = 144, \text{ отсюда } z = 3, \text{ то есть } \mathbf{B} - \text{это фторалюминиевая кислота } \text{H}_3[\text{AlF}_6].$$

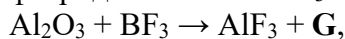
Вещество **B** – $\text{H}_3[\text{AlF}_6]$, **M** – $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$.

При нагревании **A** разлагается с образованием двух бинарных соединений – твердого Al_2O_3 (вещество **C**) и H_2O (вещество **D**).

Вещество **F** – это BF_3 , что можно установить с учетом массовой доли фтора:

$$19 \cdot a / [19 \cdot a + M(\text{Э}2)] = 0.838; M(\text{Э}2)/a = 3.67, \text{ при } a = 3, \text{ получаем } M(\text{Э}2) = 11, \text{ то есть } \text{Э}2 - \text{это бор B}.$$

Поскольку **M** ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$) образуется из NaF и **E**, то можно сделать вывод, что **E** – это фторид алюминия AlF_3 . В соответствии с условия задачи, по реакции

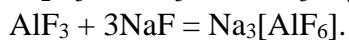
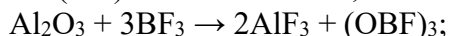
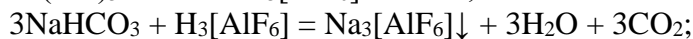
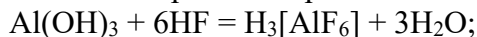


образуется соединение **G**, содержащее бор, кислород и фтор в эквимольном соотношении, то есть формулу **G** в общем виде можно записать $(\text{OBF})_k$.

Его молярная масса $M(\mathbf{G}) = 34.5 \cdot 4 = 138 \text{ г/моль}$, $k = 138 / 46 = 3$, что соответствует составу **G** = $(\text{OBF})_3$.



2. Уравнения реакций:



3. Алюминий получают электролизом раствора Al_2O_3 в криолите $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ при температуре около 1000°C по реакции: $2\text{Al}_2\text{O}_3 = 4\text{Al} + 3\text{O}_2$.

Разбалловка:

- | | |
|--|-------|
| 1. За установление веществ X, Y, M, A, B, C, D, E, F, G по 1 б. | 10 |
| б. | |
| 2. За уравнения реакций по 2 б. | 12 б. |
| 3. За указание роли M в получении X и способа получения X в промышленности | 3 б. |
| Итого: | 25 б. |

Задача 11-2

Для определения карбонатов в щелочи используется кислотно-основное титрование, то есть содержание щелочи и карбонатов рассчитывают по объему раствора кислоты известной концентрации, который расходуется на реакцию с соответствующим веществом. При добавлении кислоты к анализируемому раствору, содержащему гидроксид и карбонат натрия, сначала титруется щелочь и карбонат по первой ступени, этот объем кислоты V_1 фиксируется по обесцвечиванию раствора фенолфталеина. Дальнейшее добавление кислоты к раствору сопровождается титрованием карбоната по второй ступени, этот суммарный от начала титрования объем V_2 фиксируется по изменению окраски метилового оранжевого с желтой на красную.

Гранулы гидроксида натрия, загрязненные карбонатом, полностью растворили в воде. Полученный раствор оттитровали раствором соляной кислоты и установили, что $V_1 = 10$ мл, $V_2 = 12$ мл.

1. Запишите уравнения реакции, которые протекают в растворе до V_1 и V_2 .
2. Установите массовую долю карбоната натрия и гидроксида натрия в образце.
3. Каким образом происходит загрязнение гидроксида натрия карбонатом? Ответ поясните и подтвердите уравнением реакции.
4. Чем обусловлено использование разных индикаторов для фиксации V_1 и V_2 ?

Решение

1. До V_1 протекают реакции: $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} = \text{NaHCO}_3$.

От V_1 до V_2 протекает реакция: $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaCl}$.

2. На титрование карбоната натрия по второй ступени расходуется объем $(V_2 - V_1)$. Из уравнений реакций видно, что $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{NaHCO}_3) = n(\text{HCl}) = (V_2 - V_1) \cdot C(\text{HCl})$.

$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = (V_2 - V_1) \cdot C(\text{HCl}) \cdot 106$.

На титрование NaOH потребовался объем $[V_1 - (V_2 - V_1)] = 2V_1 - V_2$. Аналогично:

$n(\text{NaOH}) = n(\text{HCl}) = (2V_1 - V_2) \cdot C(\text{HCl})$.

$m(\text{NaOH}) = n(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH}) = (2V_1 - V_2) \cdot C(\text{HCl}) \cdot 40$.

$m(\text{образца}) = m(\text{Na}_2\text{CO}_3) + m(\text{NaOH}) = (V_2 - V_1) \cdot C(\text{HCl}) \cdot 106 + (2V_1 - V_2) \cdot C(\text{HCl}) \cdot 40 =$
 $C(\text{HCl}) \cdot [106 \cdot (V_2 - V_1) + 40 \cdot (2V_1 - V_2)] = C(\text{HCl}) \cdot [106 \cdot (0.012 - 0.010) + 40 \cdot (2 \cdot 0.010 - 0.012)] =$
 $C(\text{HCl}) \cdot 0.532$.

С учетом этого $w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = (V_2 - V_1) \cdot C(\text{HCl}) \cdot 106 / C(\text{HCl}) \cdot 0.532 =$

$= (0.012 - 0.01) \cdot C(\text{HCl}) \cdot 106 / C(\text{HCl}) \cdot 0.532 = 0.398$ или 39.8%

$w(\text{NaOH}) = 1 - 0.398 = 0.602$ или 60.2%.

3. Гидроксид натрия взаимодействует с углекислым газом атмосферы:

$2\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

4. Использование разных индикаторов основано на том, что они изменяют свою окраску при различной кислотности раствора. Фенолфталеин изменяет свою окраску в слабощелочной среде. После добавления V_1 HCl в растворе присутствует NaHCO_3 , водный раствор которого имеет слабощелочную среду. Метилоранжевый изменяет свою окраску в слабокислой среде. После добавления V_2 HCl в растворе присутствует H_2CO_3 , которая и создает слабокислую среду.

Разбалловка:

- | | |
|---|-------|
| 1. За уравнения реакций по 2 б. | 8 б. |
| 2. За расчет массовой доли щелочи и карбоната по 5 б. | 10 б. |
| 3. За объяснение загрязнения щелочи | 2 б. |
| 4. За объяснение использования индикаторов | 5 б. |
| Итого: | 25 б. |

Задача 11-3

К настоящему времени достигнут высокий уровень развития химии ненасыщенных углеводородов. Разработаны уникальные катализаторы превращений, в которых могут друг с другом реагировать 2, 3 и больше молекул непредельных соединений; между ними могут протекать реакции присоединения, обмена; которые могут приводить к разрыву C-H, C=C, C≡C связей (причем в кратных связях могут разрываться не только π, но и σ связи); эти взаимодействия могут сопровождаться формированием низкомолекулярных ациклических и алициклических, а также олигомерных, полимерных цепочек. Одной из таких реакций посвящена задача.

К 3 моль углеводорода **A** добавили некоторое количество его гомолога **B** и нагрели в замкнутом сосуде в отсутствие воздуха в инертном растворителе, содержащем катализатор – хлорид трис(метизил-*трет*-бутиламино)молибдена, в результате чего количество вещества **A** уменьшилось в 1.5 раза и в растворе в дополнение к непрореагировавшим **A** и **B** появился третий гомолог **C**.

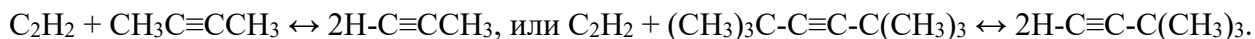
Полученную смесь трех гомологов **A-C** выделили, разделили на 2 равные части, и первую половину подвергли процедуре **X**. Смесь кипятили с обратным холодильником с избытком KMnO₄ в слабощелочной среде, созданной разбавленным водным раствором KOH. По окончании реакции окисления к реакционной смеси прибавляли 3%-ный водный раствор пероксида водорода и продолжили нагревание. Охлажденный и отфильтрованный от бурого осадка бесцветный прозрачный раствор содержал две средние калиевые соли общим количеством 5 моль, причем массовая доля калия в них составляла 27.86 и 56.52%, соответственно.

Вторую половину смеси гомологов **A-C** подвергли процедуре **Y**. Смесь перемешивали в присутствии раствора сульфата ртути в 40%-ной серной кислоте при 0°C, после чего органические продукты отгоняли, кипятили с 3%-ным раствором пероксида водорода, затем охлаждали и титровали в присутствии фенолфталеина раствором NaOH с концентрацией 5 моль/л. Эквивалентный объем щелочи составил 200 мл.

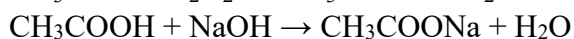
1. Определите состав и строение углеводородов **A-C**, учитывая, что в ¹H ЯМР спектрах этих веществ число сигналов различных по окружению атомов водорода не превышает двух. Пояснение: ¹H ЯМР спектр пропана содержит один сигнал группы метильных атомов H в виде триплета (три линии) и один сигнал группы метиленовых атомов H в виде септета (7 линий).
2. Определите количество исходного углеводорода **B**.
3. Напишите уравнение реакции между гомологами **A** и **B** на указанном на катализаторе, а также полные уравнения всех реакций, протекающих при описанных процедурах **X** и **Y**.

Решение

Описание условий реакции между **A** и **B** в присутствии катализатора Широка может говорить о реакции метатезиса алкенов или алкинов. Описание процедуры **Y** свидетельствует о реакции Кучерова алкинов. Поскольку в реакции **A + B** получается только один гомолог **C**, можно заключить, что **A** и **B** – два исходных симметричных алкина, а **C** – несимметричный. Данные ¹H ЯМР спектров **A**, **B**, **C** позволяют предположить такие варианты реакции метатезиса алкинов:



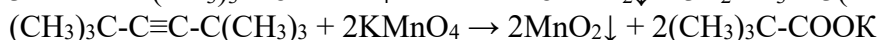
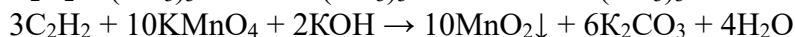
У всех этих веществ число групп протонов равно 1 для исходных и 2 для продуктов. Одним из симметричных участников обязательно должен является ацетилен, так как только он в ходе процедуры **Y** в реакции Кучерова дает альдегид, окисляющийся до CH₃COOH, способной титроваться щелочью по приведенным ниже уравнениям:



Подтверждением участия ацетилена является и то, что в ходе процедуры **X** он дает карбонат калия K₂CO₃ с содержанием калия $78/138 = 0.5652$ (56.52%), что соответствует

условию задачи.

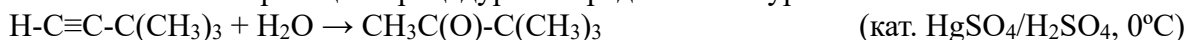
Вторым симметричным алкином является дитрет-бутилацетилен, так как окисление его приводит к пивалату калия $(\text{CH}_3)_3\text{C-COOK}$ с содержанием калия $39/140 = 0.2786$ (27.86%):



Избыток перманганата калия разлагается пероксидом водорода по схеме:



Остальные реакции процедуры **Y** представлены уравнениями ниже:



Итак, **A** и **B** – это либо ацетилен, либо ди-*трет*-бутилацетилен. Распознаем это.

Вариант №1. Пусть **A** – это C_2H_2 , его было 3 моль, а **B** – это $(\text{CH}_3)_3\text{C-C}\equiv\text{C-C}(\text{CH}_3)_3$, его было x моль. Значит в реакции метатезиса осталось непрореагировавшим $3/1.5 = 2$ моль C_2H_2 . Расчеты количества **A**, **B**, **C** и продуктов процедур **X** и **Y** приведем в таблице:

	A (C_2H_2)	B ($t\text{-BuC}\equiv\text{CBu-t}$)	C ($\text{HC}\equiv\text{CBu-t}$)
Было:	3	x	0
Прореагировало:	1	1	-
Выделилось:	-	-	2
Стало:	2	$x-1$	2
Получится из них калиевых солей в результате процедуры X* :	4	$2x-2$	4
Получится из них CH_3COOH в результате процедуры Y* :	2	0	0

* В расчете не на половину, как в условии задачи, а на полную смесь веществ **A+B+C**.

По условию задачи 5 моль калиевых солей получилось из половины смеси **A+B+C**, значит из всей смеси получилось бы 10 моль. $2x+6=10$, $x=2$.

Из условия 1 моль NaOH (5 моль/л · 0.2 л) пошло на титрование CH_3COOH из половины смеси **A+B+C**, значит в расчете на всю смесь получилось бы 2 моль, и это точно согласуется с расчетами в таблице.

Итак, расчеты по варианту 1 дали положительный результат: **A** – это C_2H_2 , его было 3 моль, а **B** – это $t\text{-BuC}\equiv\text{CBu-t}$, его было 2 моль.

Вариант №2. Пусть **A** – это $t\text{-BuC}\equiv\text{CBu-t}$, его было 3 моль, а **B** – это C_2H_2 , его было x моль. Значит в реакции метатезиса осталось непрореагировавшим $3/1.5 = 2$ моль $t\text{-BuC}\equiv\text{CBu-t}$. Расчеты количества **A**, **B**, **C** и продуктов процедур **X** и **Y** приведем в таблице:

	A ($t\text{-BuC}\equiv\text{CBu-t}$)	B (C_2H_2)	C ($\text{HC}\equiv\text{CBu-t}$)
Было:	3	x	0
Прореагировало:	1	1	-
Выделилось:	-	-	2
Стало:	2	$x-1$	2
Получится из них калиевых солей в результате процедуры X* :	4	$2x-2$	4
Получится из них CH_3COOH в результате процедуры Y* :	0	$x-1$	0

* В расчете не на половину, как в условии задачи, а на полную смесь веществ **A+B+C**.

По условию задачи 5 моль калиевых солей получилось из половины смеси **A+B+C**, значит из всей смеси получилось бы 10 моль. $2x+6=10$, $x=2$.

Из условия 1 моль NaOH ($5 \text{ моль/л} \cdot 0.2 \text{ л}$) пошло на титрование CH_3COOH из половины смеси **A+B+C**, значит в расчете на всю смесь получилось бы 2 моль, и это не согласуется с расчетами в таблице: $x-1 = 2-1 = 1$ моль. Вариант 2 является ошибочным.

Окончательный результат: **A** – это C_2H_2 , его было 3 моль, а **B** – это $t\text{-BuC}\equiv\text{C}\text{Bu-}t$, его было 2 моль, **C** – это $\text{HC}\equiv\text{C}\text{Bu-}t$.

Разбалловка

- | | |
|---|-------|
| 1. За определение состава и строения A, B, C по 3 б. | 9 б. |
| 2. За определение количества исходного B (2 моль) | 3 б. |
| 3. За уравнение реакции метатезиса между A и B | 3 б. |
| 4. За 10 уравнений реакций при процедурах X и Y по 1 б. | 10 б. |
| Всего: | 25 б. |

Задача 11-4

Трассирующие снаряды зенитных пушек предназначены для обозначения траектории полета снаряда и корректировки огня. Трассирующий состав №1 представляет собой 57.6 г смеси пероксида стронция и металлического магния (в соотношении, обеспечивающем полное протекание реакции), которая запрессована в нижней части снаряда, воспламеняется горячими пороховыми газами в момент выстрела, горит с ярким свечением во время полета снаряда. Аналогичный трассирующий состав №2 с пониженной светимостью представляет собой 54.9 г смеси $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ с поливинилхлоридом (полихлорэтенем). Трассирующий состав №3 представляет собой 54.5 г пиррофорного сплава церия, лантана и железа, массовые доли 64.22, 25.505, 10.275%, соответственно. Поясок из этого сплава смонтирован на наружной поверхности снаряда, загорается в полете при трении о воздух.

Определите количества веществ окислителей, расходующихся при горении каждого трассирующего состава. Составьте уравнения реакций, протекающих при горении каждого состава. Вычислите значения изменения энтальпии ($\Delta_r H^\circ_{298}$) и изменения внутренней энергии ($\Delta_r U^\circ_{298}$) в реакциях горения указанных масс каждого состава. Известно, что изменение энтальпии в реакции, протекающей при постоянном давлении, равно сумме изменения внутренней энергии в системе и работы, совершаемой реакционной системой против сил внешнего атмосферного давления ($\Delta_r H^\circ = \Delta_r U^\circ + P\Delta V$); $1 \text{ Дж} = 1 \text{ Па} \cdot 1 \text{ м}^3$.

Для расчетов используйте необходимые данные об энтальпиях образования исходных веществ и продуктов реакций: $\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль: -636.6 (SrO_2), -590.5 (SrO), -833.2 (SrCl_2), -984.08 [$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$], -601.8 (MgO), -37.26 (на моль структурного звена поливинилхлорида), -393.51 (CO_2), -285.83 ($\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$), -1090.4 (CeO_2), -1794.2 (La_2O_3), -1117.1 (Fe_3O_4). В продуктах реакций нет сажи, O_2 , Cl_2 . Выход всех реакций 100% по всем участвующим веществам. Атмосферное давление составляет 1 атм. Атомные массы элементов, за исключением Cl, округляйте до целых чисел.

Решение

Трассирующий состав №1

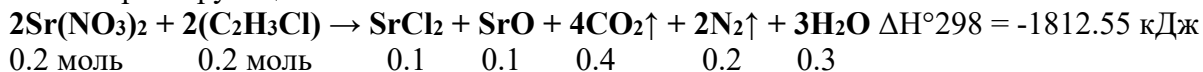


Пусть $n(\text{Mg}) = x$ моль, тогда $n(\text{SrO}_2) = x$ моль. Масса смеси ($\text{Mg} + \text{SrO}_2$) = $24x + 120x = 144x = 57.6 \text{ г}$, $x = 0.4$ моль. Итак, $n(\text{Mg}) = 0.4$ моль, $n(\text{SrO}_2) = 0.4$ моль.

$$\Delta_r H^\circ_{298} = 0.4(-590.5 - 601.8 + 636.6) = 0.4 \cdot (-555.7) = -222.28 \text{ кДж.}$$

Поскольку газы не участвуют в реакции, $\Delta_r U^\circ_{298} = \Delta_r H^\circ_{298} = -222.28 \text{ кДж.}$

Трассирующий состав №2



Пусть $n(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2) = x$ моль, тогда и $n(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}) = x$ моль. Масса смеси ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ + поли- $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$) = $212x + 62.5x = 274.5x = 54.900 \text{ г}$, $x = 0.2$ моль. Итак, $n(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2) = 0.2$ моль, $n(\text{ПВХ}) = 0.2$ моль звеньев $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$.

$$\Delta_r H^\circ_{298} \text{ (в расчете на 2 моль } \text{Sr}(\text{NO}_3)_2) = -833.2 - 590.5 - 4 \cdot 393.51 - 3 \cdot 285.83 + 2 \cdot 984.08 + 2 \cdot 37.26 = -833.2 - 590.5 - 1574.04 - 857.49 + 1968.16 + 74.52 = -1812.55 \text{ кДж.}$$

Значит в расчете на 0.2 моль $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ $\Delta_r H^\circ_{298} = -181.255 \text{ кДж.}$

Газы выделяются, $\Delta V > 0$. $n(\text{CO}_2 + \text{N}_2) = 0.4 + 0.2 = 0.6$ моль. $\Delta V = 22.4 \cdot 0.6 = 13.44 \text{ л} = 0.01344 \text{ м}^3$.

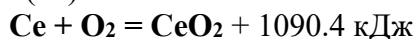
$$\Delta_r U^\circ_{298} = \Delta_r H^\circ_{298} - P\Delta V = -181255 - 101325 \text{ Па} \cdot 0.01344 \text{ м}^3 = -181255 - 1361.8 = -182616.8 \text{ Дж} = -182.617 \text{ кДж.}$$

Трассирующий состав №3

$$n(\text{Ce}) = 54.5 \cdot 0.6422 / 140 = 0.25 \text{ моль.}$$

$$n(\text{La}) = 54.5 \cdot 0.25505 / 139 = 0.1 \text{ моль}$$

$$n(\text{Fe}) = 54.5 \cdot 0.10275 / 56 = 0.1 \text{ моль}$$





$$\Delta_{r3}H^\circ 298 = 0.25 \cdot (-1090.4) + 0.05 \cdot (-1794.2) + 0.0333 \cdot (-1117.1) = -272.6 - 89.71 - 37.2 = -399.51 \text{ кДж.}$$

Газ O_2 поглощается, $\Delta V < 0$. $n(\text{O}_2) = 0.25 + 0.075 + 0.0667 = 0.3917$ моль.

$$V(\text{O}_2) = 22.4 \cdot 0.3917 = 8.774 \text{ л. } \Delta V(\text{O}_2) = -0.008774 \text{ м}^3.$$

$$\Delta_{r3}U^\circ 298 = \Delta_{r2}H^\circ 298 - P\Delta V = -399510 - 101325 \text{ Па} \cdot (-0.008774 \text{ м}^3) = -399510 + 889.026 = -398621 \text{ Дж} = -398.621 \text{ кДж.}$$

Итак, $\Delta_{r3}U^\circ 298 = -398.621 \text{ кДж.}$

Разбалловка

1. За $n(\text{SrO}_2) = 0.4$ моль, $n(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2) = 0.2$ моль, $n(\text{O}_2) = 0.3917$ моль по 2 б. 6 б.
 2. За $\Delta_{r1}H^\circ 298 = -222.28$ кДж, $\Delta_{r2}H^\circ 298 = -181.255$ кДж, $\Delta_{r3}H^\circ 298 = -399.51$ кДж по 1 б. 3 б.
 3. За $\Delta_{r1}U^\circ 298 = -222.28$ кДж, $\Delta_{r2}U^\circ 298 = -182.617$ кДж, $\Delta_{r3}U^\circ 298 = -398.621$ кДж по 2 б. 6 б.
 4. За 5 уравнений реакций по 2 б. 10 б.
- Всего: 25 б.

Межрегиональная олимпиада школьников
«Будущие исследователи – будущее науки» - 2024/25
Химия. Финальный тур. *Время выполнения заданий – 180 минут.*
10 класс

Задача 10-1

Соединение **М**, включающее атомы трех химических элементов, широко используется в промышленности для получения металла **Х**. Оно встречается в природе в виде минерала, однако, известно ограниченное число месторождений **М**, и в России их практически нет. По этой причине для промышленных нужд **М** получают синтетически. Основным способом промышленного получения **М** заключается в обработке соединения **А** избытком водного раствора **У** с получением водного раствора кислоты **В**. Нейтрализация полученного раствора **В** гидрокарбонатом натрия приводит к выпадению осадка **М**.

При нагревании **А** образуются два бинарных соединения: **С** и **Д**. При действии на твердое соединение **С** бинарного фторсодержащего соединения **Г** при высокой температуре образуется малорастворимая в воде бинарная соль **Е** и газ **Г**, состоящий из трех элементов в эквимольном соотношении (плотность по гелию при данной температуре равна 34.5, а с повышением температуры снижается). Если соединение **Е** сплавлять с фторидом натрия в некотором мольном соотношении, то образуется **М**.

1. Расшифруйте соединения, обозначенные буквами, если известно, что **А** – это гидроксид **Х** с массовой долей **Х**, равной 34.6%, **У** – бинарное соединение с массовой долей водорода 5%. При действии на 3.9 г **А** избытком водного раствора **У** образуется 200 г раствора с процентным содержанием **В** равным 3.6%. Массовая доля фтора в **Г** составляет 83.8%.

2. Напишите уравнения всех упомянутых реакций.

3. В каком мольном соотношении нужно сплавлять соединение **Е** с фторидом натрия, чтобы получить **М**?

4. Какую роль играет минерал **М** в получении металла **Х**?

5. Объясните, почему с повышением температуры плотность по гелию газа **Г** уменьшается. При расчетах используйте значения атомных масс элементов, округленные до целых чисел.

Решение

1. Установим формулы **А**, **Х** и **У**.

А – это гидроксид **Х**, общую формулу которого можно записать как $X(OH)_n$, где n – это степень окисления **Х**. Найдем молярную массу **Х**, учитывая, что массовая доля **Х** в **А** равна 34.6% или 0.346:

$$w(X) = M(X) / [M(X) + n \cdot M(OH)] = 0.346.$$

Отсюда получаем, что $M(X) / n = 9$.

Для $n = 1$, получаем $M(X) = 9$ – такую молярную массу имеет бериллий Be , но он проявляет в соединениях степень окисления +2, поэтому не подходит по условию задачи.

Для $n = 2$, получаем $M(X) = 18$ – нет химического элемента с такой молярной массой.

Для $n = 3$, получаем $M(X) = 27$ – такую молярную массу имеет алюминий Al , который проявляет в соединениях степень окисления +3.

Следовательно, **Х** – это Al , а соединение **А** – это гидроксид алюминия $Al(OH)_3$.

У – это бинарное соединение $ЭH_m$ с массовой долей водорода 5% или 0.05:

$$w(H) = M(H) / [M(Э) + m \cdot M(H)] = 0.05.$$

Отсюда получаем, что $M(Э) = 20 - m$.

Для $m = 1$ получаем $M(Э) = 19$ – это фтор F , остальные значения m не дают разумных результатов. Следовательно, **У** – это HF , а в реакции участвует водный раствор HF , то есть плавиковая кислота.

Теперь найдем молярную массу вещества **В** и его формулу, принимая, что это кислота, включающая один атом алюминия.

$$n(\text{Al}(\text{OH})_3) = m(\text{Al}(\text{OH})_3) / M(\text{Al}(\text{OH})_3) = 3.9 \text{ г} / 78 \text{ г/моль} = 0.05 \text{ моль};$$

$$m(\mathbf{B}) = 200 \text{ г} \cdot 0.036 = 7.2 \text{ г};$$

$$M(\mathbf{B}) = 7.2 \text{ г} / 0.05 \text{ моль} = 144 \text{ г/моль}.$$

Катионы трехвалентных металлов, к которым относится Al, образуют с фторид-ионами анионы состава AlF_4^- , AlF_5^{2-} и AlF_6^{3-} , то есть минерал **B** имеет формулу $\text{H}_z[\text{AlF}_{(z+3)}]$.

$$1 \cdot z + 27 + 19 \cdot (z+3) = 144, \text{ отсюда } z = 3, \text{ то есть } \mathbf{B} - \text{это фторалюминиевая кислота } \text{H}_3[\text{AlF}_6].$$

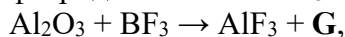
Вещество **B** – $\text{H}_3[\text{AlF}_6]$, **M** – $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$.

При нагревании **A** разлагается с образованием двух бинарных соединений – твердого Al_2O_3 (вещество **C**) и H_2O (вещество **D**).

Вещество **F** – это BF_3 , что можно установить с учетом массовой доли фтора:

$$19 \cdot a / [19 \cdot a + M(\text{Э2})] = 0.838; M(\text{Э2})/a = 3.67, \text{ при } a = 3, \text{ получаем } M(\text{Э2}) = 11, \text{ то есть } \text{Э2} - \text{это бор B}.$$

Поскольку **M** ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$) образуется из NaF и **E**, то можно сделать вывод, что **E** – это фторид алюминия AlF_3 . В соответствии с условия задачи, по реакции

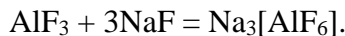
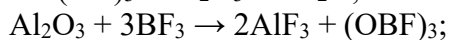
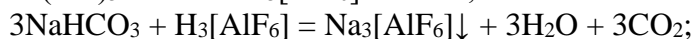
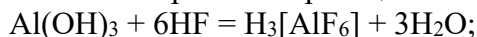


образуется соединение **G**, содержащее бор, кислород и фтор в эквимольном соотношении, то есть формулу **G** в общем виде можно записать $(\text{OBF})_k$.

Его молярная масса $M(\mathbf{G}) = 34.5 \cdot 4 = 138 \text{ г/моль}$, $k = 138 / 46 = 3$, что соответствует составу **G** = $(\text{OBF})_3$.

X – Al; **Y** – HF; **A** – $\text{Al}(\text{OH})_3$; **B** – $\text{H}_3[\text{AlF}_6]$; **M** – $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$;
C – Al_2O_3 ; **D** – H_2O ; **F** – BF_3 ; **E** – AlF_3 ; **G** – $(\text{OBF})_3$.

2. Уравнения реакций:



3. Для получения **M** соединение **E** (AlF_3) сплавляют с фторидом натрия в мольном соотношении 1: 3.

4. Криолит $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ используют для растворения в нем Al_2O_3 при температуре около 1000°C для дальнейшего электролиза полученного расплава.

5. При повышении температуры оксифторид бора $(\text{OBF})_3$ диссоциирует с образованием мономера, поэтому с повышением температуры плотность по гелию газа **G** уменьшается.

Разбалловка:

1. За установление веществ X, Y, M, A, B, C, D, F, E, G по 1 б.	10
б.	
2. За уравнения реакций по 2 б.	10 б.
3. За указание соотношения E и фторида натрия при сплавлении	1 б.
4. За указание роли M в получении X	2 б.
5. За объяснение уменьшения плотности газа по гелию	2 б.
Итого:	25 б.

Задача 10-2

Для определения карбонатов в щелочи используется кислотно-основное титрование, то есть содержание щелочи и карбонатов рассчитывают по объему раствора кислоты известной концентрации, который расходуется на реакцию с соответствующим веществом. При добавлении кислоты к анализируемому раствору, содержащему гидроксид и карбонат натрия, сначала титруется карбонат до гидрокарбоната и щелочь, этот объем кислоты V_1 фиксируется по обесцвечиванию раствора фенолфталеина. Дальнейшее добавление кислоты к раствору сопровождается титрованием гидрокарбоната до угольной кислоты, этот суммарный от начала титрования объем V_2 фиксируется по изменению окраски метилового оранжевого с желтой на красную.

Гранулы гидроксида натрия, загрязненные карбонатом, полностью растворили в воде. Полученный раствор оттитровали раствором соляной кислоты и установили, что $V_1 = 10$ мл, $V_2 = 12$ мл.

1. Запишите уравнения реакции, которые протекают в растворе до V_1 и V_2 .
2. Установите массовую долю карбоната натрия и гидроксида натрия в образце.
3. Каким образом происходит загрязнение гидроксида натрия карбонатом? Ответ поясните и подтвердите уравнением реакции.
4. Чем обусловлено использование разных индикаторов для фиксации V_1 и V_2 ?

Решение

1. До V_1 протекают реакции: $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} = \text{NaHCO}_3$.

От V_1 до V_2 протекает реакция: $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaCl}$.

2. На титрование карбоната натрия по второй ступени расходуется объем $(V_2 - V_1)$. Из уравнений реакций видно, что $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{NaHCO}_3) = n(\text{HCl}) = (V_2 - V_1) \cdot C(\text{HCl})$.

$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = (V_2 - V_1) \cdot C(\text{HCl}) \cdot 106$.

На титрование NaOH потребовался объем $[V_1 - (V_2 - V_1)] = 2V_1 - V_2$. Аналогично:

$n(\text{NaOH}) = n(\text{HCl}) = (2V_1 - V_2) \cdot C(\text{HCl})$.

$m(\text{NaOH}) = n(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH}) = (2V_1 - V_2) \cdot C(\text{HCl}) \cdot 40$.

$m(\text{образца}) = m(\text{Na}_2\text{CO}_3) + m(\text{NaOH}) = (V_2 - V_1) \cdot C(\text{HCl}) \cdot 106 + (2V_1 - V_2) \cdot C(\text{HCl}) \cdot 40 =$

$C(\text{HCl}) \cdot [106 \cdot (V_2 - V_1) + 40 \cdot (2V_1 - V_2)] = C(\text{HCl}) \cdot [106 \cdot (0.012 - 0.010) + 40 \cdot (2 \cdot 0.010 - 0.012)] =$

$C(\text{HCl}) \cdot 0.532$.

С учетом этого $w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = (V_2 - V_1) \cdot C(\text{HCl}) \cdot 106 / C(\text{HCl}) \cdot 0.532 =$

$= (0.012 - 0.01) \cdot C(\text{HCl}) \cdot 106 / C(\text{HCl}) \cdot 0.532 = 0.398$ или 39.8%

$w(\text{NaOH}) = 1 - 0.398 = 0.602$ или 60.2%.

3. Гидроксид натрия взаимодействует с углекислым газом атмосферы:

$2\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

4. Использование разных индикаторов основано на том, что они изменяют свою окраску при различной кислотности раствора. Фенолфталеин изменяет свою окраску в слабощелочной среде. После добавления V_1 HCl в растворе присутствует NaHCO_3 , водный раствор которого имеет слабощелочную среду. Метилоранжевый изменяет свою окраску в слабокислой среде. После добавления V_2 HCl в растворе присутствует H_2CO_3 , которая и создает слабокислую среду.

Разбалловка:

- | | |
|---|-------|
| 1. За уравнения реакций по 2 б. | 8 б. |
| 2. За расчет массовой доли щелочи и карбоната по 5 б. | 10 б. |
| 3. За объяснение загрязнения щелочи | 2 б. |
| 4. За объяснение использования индикаторов | 5 б. |
| Итого: | 25 б. |

Задача 10-3

К настоящему времени достигнут высокий уровень развития химии ненасыщенных углеводородов. Разработаны уникальные катализаторы превращений, в которых могут друг с другом реагировать 2, 3 и больше молекул непредельных соединений; между ними могут протекать реакции присоединения, обмена; которые могут приводить к разрыву С-Н, С=C, С≡С связей (причем в кратных связях могут разрываться не только π, но и σ связи); эти взаимодействия могут сопровождаться формированием низкомолекулярных ациклических и алициклических, а также олигомерных, полимерных цепочек. Одной из таких реакций посвящена задача.

К 3 моль углеводорода **A** добавили некоторое количество его гомолога **B**, имеющего молярную массу в 5.3077 раз больше, и нагрели в замкнутом сосуде в отсутствие воздуха в инертном растворителе, содержащем катализатор Шрока хлорид трис(мезитил-*трет*-бутиламино)молибдена, в результате чего количество вещества **A** уменьшилось в 1.5 раза и в растворе в дополнение к непрореагировавшим **A** и **B** появился третий гомолог **C**.

Полученную смесь трех гомологов **A-C** выделили, разделили на 2 равные части, и первую половину подвергли процедуре **X**. Смесь кипятили с обратным холодильником с избытком KMnO_4 в слабощелочной среде, созданной разбавленным водным раствором КОН. По окончании реакции окисления к реакционной смеси прибавляли 3%-ный водный раствор пероксида водорода и продолжили нагревание. Охлажденный и отфильтрованный от бурого осадка бесцветный прозрачный раствор содержал две средние калиевые соли общим количеством 5 моль, причем массовая доля калия в одной из них составляла 56.52%.

Вторую половину смеси гомологов **A-C** подвергли процедуре **Y**. Смесь перемешивали в присутствии раствора сульфата ртути в 40%-ной серной кислоте при 0°C, после чего органические продукты отгоняли, кипятили с 3%-ным раствором пероксида водорода, затем охлаждали и титровали в присутствии фенолфталеина раствором NaOH с концентрацией 5 моль/л. Эквивалентный объем щелочи составил 200 мл.

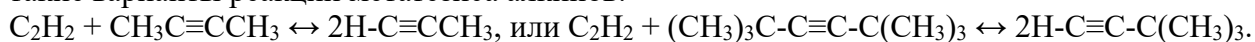
1. Определите состав и строение углеводородов **A-C**, учитывая, что в ^1H ЯМР спектрах этих веществ число сигналов различных по окружению атомов водорода не превышает двух. Пояснение: ^1H ЯМР спектр пропана содержит один сигнал группы метильных атомов H в виде триплета (три линии) и один сигнал группы метиленовых атомов H в виде септета (7 линий).

2. Определите количество исходного углеводорода **B**.

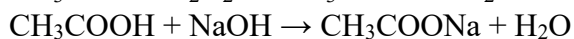
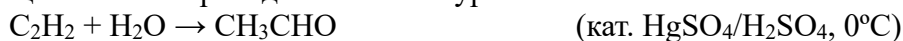
3. Напишите уравнение реакции между гомологами **A** и **B** на указанном катализаторе Шрока, а также полные уравнения всех реакций, протекающих при описанных процедурах **X** и **Y**.

Решение

Описание условий реакции между **A** и **B** в присутствии катализатора Шрока может говорить о реакции метатезиса алкенов или алкинов. Описание процедуры **Y** свидетельствует о реакции Кучерова алкинов при катализе $\text{HgSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ при 0°C. Поскольку в реакции **A** + **B** получается только один гомолог **C**, можно заключить, что **A** и **B** – два исходных симметричных алкина, а **C** – несимметричный. Данные ^1H ЯМР спектров **A**, **B**, **C** позволяют предположить такие варианты реакции метатезиса алкинов:



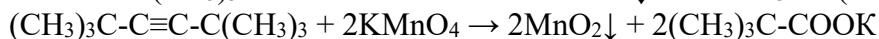
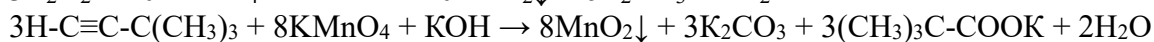
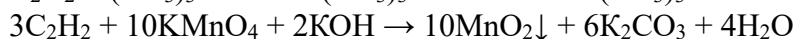
У всех этих веществ число групп протонов равно 1 для исходных и 2 для продуктов. Одним из симметричных участников обязательно является ацетилен, так как только он в ходе процедуры **Y** в реакции Кучерова дает альдегид, окисляющийся до CH_3COOH , способной титроваться щелочью по приведенным ниже уравнениям:



Подтверждением участия ацетилена является и то, что в ходе процедуры **X** он дает карбонат калия K_2CO_3 с содержанием калия $78/138 = 0.5652$ (56.52%), что соответствует

условию задачи.

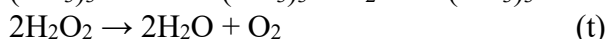
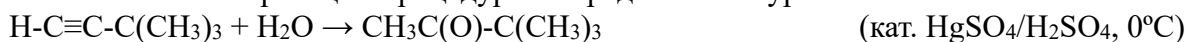
Вторым симметричным алкином является дитрет-бутилацетилен (2,2,5,5-тетраметилгексин-3), так как молярная масса его равна $26 \cdot 5.3077 = 138$ г/моль, а окисление его в ходе процедуры **X** приводит к пивалату калия $(\text{CH}_3)_3\text{C-COOK}$:



Избыток перманганата калия разлагается пероксидом водорода по схеме:



Остальные реакции процедуры **Y** представлены уравнениями ниже:



Итак, **A** – это ацетилен, имеющий меньшую молярную массу, его было 3 моль, а **B** – это $(\text{CH}_3)_3\text{C-C}\equiv\text{C-C}(\text{CH}_3)_3$, его было x моль. Значит в реакции метатезиса осталось непрореагировавшим $3/1.5 = 2$ моль C_2H_2 . Расчеты количества **A**, **B**, **C** и продуктов процедур **X** и **Y** приведем в таблице:

	A (C_2H_2)	B ($t\text{-BuC}\equiv\text{CBu-t}$)	C ($\text{HC}\equiv\text{CBu-t}$)
Было:	3 моль	x	0
Прореагировало:	1	1	-
Выделилось:	-	-	2
Стало:	2	$x-1$	2
Получится из них калиевых солей в результате процедуры X *:	4	$2x-2$	4
Получится из них CH_3COOH в результате процедуры Y *:	2	0	0

* В расчете не на половину, как в условии задачи, а на полную смесь веществ **A+B+C**.

По условию задачи 5 моль калиевых солей получилось из половины смеси **A+B+C**, значит из всей смеси получилось бы 10 моль. $2x+6=10$, $x=2$.

По условию задачи 1 моль NaOH (5 моль/л \cdot 0.2 л) пошло на титрование CH_3COOH , получившейся из половины смеси **A+B+C**, значит в расчете на всю смесь получилось бы 2 моль, и это точно согласуется с расчетами в таблице.

Итак, количество исходного $t\text{-BuC}\equiv\text{CBu-t}$ было 2 моль.

Окончательный результат: **A** – это C_2H_2 , его было 3 моль, а **B** – это $t\text{-BuC}\equiv\text{CBu-t}$, его было 2 моль, **C** – это $\text{HC}\equiv\text{CBu-t}$.

Разбалловка

- | | |
|---|-------|
| 1. За определение состава и строения A , B , C по 3 б. | 9 б. |
| 2. За определение количества исходного B (2 моль) | 3 б. |
| 3. За уравнение реакции метатезиса между A и B | 3 б. |
| 4. За 10 уравнений реакций при процедурах X и Y по 1 б. | 10 б. |
| Всего: | 25 б. |

Задача 10-4

Трассирующие снаряды зенитных пушек предназначены для обозначения траектории полета снаряда и корректировки огня. Трассирующий состав №1 представляет собой 57.6 г смеси пероксида стронция и металлического магния (в соотношении, обеспечивающем полное протекание реакции), которая запрессована в нижней части снаряда, воспламеняется горячими пороховыми газами в момент выстрела, горит с ярким свечением во время полета снаряда. Аналогичный трассирующий состав №2 с пониженной светимостью представляет собой 54.9 г смеси $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ с поливинилхлоридом (полихлорэтенем). Трассирующий состав №3 представляет собой 54.5 г пиррофорного сплава церия, лантана и железа, массовые доли 64.22, 25.505, 10.275%, соответственно. Поясок из этого сплава смонтирован на наружной поверхности снаряда, загорается в полете при трении о воздух.

Определите количества веществ окислителей, расходуемых при горении каждого трассирующего состава. Составьте уравнения реакций, протекающих при горении каждого состава. Вычислите значения изменения энтальпии ($\Delta_r H^\circ_{298}$) и изменения внутренней энергии ($\Delta_r U^\circ_{298}$) в реакциях горения указанных масс каждого состава. Известно, что изменение энтальпии в реакции, протекающей при постоянном давлении, равно сумме изменения внутренней энергии в системе и работы, совершаемой реакционной системой против сил внешнего атмосферного давления ($\Delta_r H^\circ = \Delta_r U^\circ + P\Delta V$); $1 \text{ Дж} = 1 \text{ Па} \cdot 1 \text{ м}^3$.

Для расчетов используйте необходимые данные об энтальпиях образования исходных веществ и продуктов реакций: $\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль: -636.6 (SrO_2), -590.5 (SrO), -833.2 (SrCl_2), -984.08 ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$), -601.8 (MgO), -37.26 (на моль структурного звена поливинилхлорида), -393.51 (CO_2), -285.83 ($\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$), -1090.4 (CeO_2), -1794.2 (La_2O_3), -1117.1 (Fe_3O_4). В продуктах реакций нет сажи, O_2 , Cl_2 . Выход всех реакций 100% по всем участвующим веществам. Атмосферное давление составляет 1 атм. Атомные массы элементов, за исключением Cl, округляйте до целых чисел.

Решение

Трассирующий состав №1

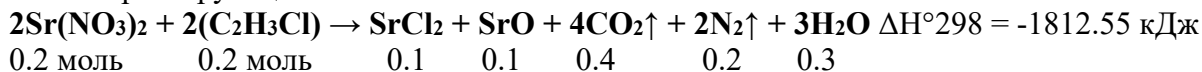


Пусть $n(\text{Mg}) = x$ моль, тогда $n(\text{SrO}_2) = x$ моль. Масса смеси ($\text{Mg} + \text{SrO}_2$) = $24x + 120x = 144x = 57.6 \text{ г}$, $x = 0.4$ моль. Итак, $n(\text{Mg}) = 0.4$ моль, $n(\text{SrO}_2) = 0.4$ моль.

$$\Delta_r H^\circ_{298} = 0.4(-590.5 - 601.8 + 636.6) = 0.4 \cdot (-555.7) = -222.28 \text{ кДж.}$$

Поскольку газы не участвуют в реакции, $\Delta_r U^\circ_{298} = \Delta_r H^\circ_{298} = -222.28 \text{ кДж.}$

Трассирующий состав №2



Пусть $n(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2) = x$ моль, тогда и $n(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}) = x$ моль. Масса смеси ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ + поли- $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$) = $212x + 62.5x = 274.5x = 54.900 \text{ г}$, $x = 0.2$ моль. Итак, $n(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2) = 0.2$ моль, $n(\text{ПВХ}) = 0.2$ моль звеньев $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$.

$$\Delta_r H^\circ_{298} \text{ (в расчете на 2 моль } \text{Sr}(\text{NO}_3)_2) = -833.2 - 590.5 - 4 \cdot 393.51 - 3 \cdot 285.83 + 2 \cdot 984.08 + 2 \cdot 37.26 = -833.2 - 590.5 - 1574.04 - 857.49 + 1968.16 + 74.52 = -1812.55 \text{ кДж.}$$

Значит в расчете на 0.2 моль $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ $\Delta_r H^\circ_{298} = -181.255 \text{ кДж.}$

Газы выделяются, $\Delta V > 0$. $n(\text{CO}_2 + \text{N}_2) = 0.4 + 0.2 = 0.6$ моль. $\Delta V = 22.4 \cdot 0.6 = 13.44 \text{ л} = 0.01344 \text{ м}^3$.

$$\Delta_r U^\circ_{298} = \Delta_r H^\circ_{298} - P\Delta V = -181255 - 101325 \text{ Па} \cdot 0.01344 \text{ м}^3 = -181255 - 1361.8 = -182616.8 \text{ Дж} = -182.617 \text{ кДж.}$$

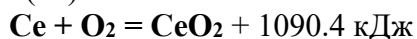
Итак, $\Delta_r U^\circ_{298} = -182.617 \text{ кДж.}$

Трассирующий состав №3

$$n(\text{Ce}) = 54.5 \cdot 0.6422 / 140 = 0.25 \text{ моль.}$$

$$n(\text{La}) = 54.5 \cdot 0.25505 / 139 = 0.1 \text{ моль}$$

$$n(\text{Fe}) = 54.5 \cdot 0.10275 / 56 = 0.1 \text{ моль}$$





$$\Delta_{r3}H^\circ 298 = 0.25 \cdot (-1090.4) + 0.05 \cdot (-1794.2) + 0.0333 \cdot (-1117.1) = -272.6 - 89.71 - 37.2 = -399.51 \text{ кДж.}$$

Газ O_2 поглощается, $\Delta V < 0$. $n(\text{O}_2) = 0.25 + 0.075 + 0.0667 = 0.3917$ моль.

$$V(\text{O}_2) = 22.4 \cdot 0.3917 = 8.774 \text{ л. } \Delta V(\text{O}_2) = -0.008774 \text{ м}^3.$$

$$\Delta_{r3}U^\circ 298 = \Delta_{r2}H^\circ 298 - P\Delta V = -399510 - 101325 \text{ Па} \cdot (-0.008774 \text{ м}^3) = -399510 + 889.026 = -398621 \text{ Дж} = -398.621 \text{ кДж.}$$

Итак, $\Delta_{r3}U^\circ 298 = -398.621 \text{ кДж.}$

Разбалловка

1. За $n(\text{SrO}_2) = 0.4$ моль, $n(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2) = 0.2$ моль, $n(\text{O}_2) = 0.3917$ моль по 2 б. 6 б.
 2. За $\Delta_{r1}H^\circ 298 = -222.28$ кДж, $\Delta_{r2}H^\circ 298 = -181.255$ кДж, $\Delta_{r3}H^\circ 298 = -399.51$ кДж по 1 б. 3 б.
 3. За $\Delta_{r1}U^\circ 298 = -222.28$ кДж, $\Delta_{r2}U^\circ 298 = -182.617$ кДж, $\Delta_{r3}U^\circ 298 = -398.621$ кДж по 2 б. 6 б.
 4. За 5 уравнений реакций по 2 б. 10 б.
- Всего: 25 б.

Межрегиональная олимпиада школьников
«Будущие исследователи – будущее науки» - 2024/25
Химия. Финальный тур. *Время выполнения заданий – 180 минут.*

9 класс

Задача 9-1

Соединение **М**, включающее атомы трех химических элементов, широко используется в промышленности для получения металла **Х**. Оно встречается в природе в виде минерала, однако, известно ограниченное число месторождений **М** и в России их практически нет. По этой причине для промышленных нужд **М** получают синтетически. Основным способом промышленного получения **М** заключается в обработке соединения **А** избытком водного раствора **У** с получением водного раствора кислоты **В**. Нейтрализация полученного раствора **В** гидрокарбонатом натрия приводит к выпадению осадка **М**.

1. Расшифруйте соединения, обозначенные буквами, если известно, что **А** – это гидроксид **Х** с массовой долей **Х**, равной 34.6%, **У** – бинарное соединение с массовой долей водорода 5%. При действии на 3.9 г **А** избытком водного раствора **У** образуется 200 г раствора с процентным содержанием **В** равным 3.6%.

2. Напишите уравнение реакции образования кислоты **В** из **А** и **У**, учитывая, что реагенты взаимодействуют в мольном соотношении 1 : 6, а в реакции кроме трехосновной кислоты **В** образуются молекулы воды.

3. Напишите уравнение реакции образования труднорастворимого **М** при действии гидрокарбоната натрия на раствор **В**, учитывая, что идет полная нейтрализация кислоты.

4. Напишите реакции термического разложения **А**, взаимодействия **А** с соляной кислотой, взаимодействие **А** с щелочью.

При расчетах используйте значения атомных масс элементов, округленные до целых чисел.

Решение

1. Установим формулы **А**, **Х** и **У**.

А – это гидроксид **Х**, общую формулу которого можно записать как $X(OH)_n$, где n – это степень окисления **Х**. Найдем молярную массу **Х**, учитывая, что массовая доля **Х** в **А** равна 34.6% или 0.346:

$$w(X) = M(X) / [M(X) + n \cdot M(OH)] = 0.346.$$

Отсюда получаем, что $M(X) / n = 9$.

Для $n = 1$, получаем $M(X) = 9$ – такую молярную массу имеет бериллий **Be**, но он проявляет в соединениях степень окисления +2, поэтому не подходит по условию задачи.

Для $n = 2$, получаем $M(X) = 18$ – нет химического элемента с такой молярной массой.

Для $n = 3$, получаем $M(X) = 27$ – такую молярную массу имеет алюминий **Al**, который проявляет в соединениях степень окисления +3.

Следовательно, **Х** – это **Al**, а соединение **А** – это гидроксид алюминия $Al(OH)_3$.

У – это бинарное соединение $ЭH_m$ с массовой долей водорода 5% или 0.05:

$$w(H) = M(H) / [M(Э) + m \cdot M(H)] = 0.05.$$

Отсюда получаем, что $M(Э) = 20 - m$.

Для $m = 1$ получаем $M(Э) = 19$ – это фтор **F**, остальные значения m не дают разумных результатов. Следовательно, **У** – это **HF**, а в реакции участвует водный раствор **HF**, то есть плавиковая кислота.

Теперь найдем молярную массу вещества **В** и его формулу, принимая, что это кислота, включающая один атом алюминия.

$$n(Al(OH)_3) = m(Al(OH)_3) / M(Al(OH)_3) = 3.9 \text{ г} / 78 \text{ г/моль} = 0.05 \text{ моль};$$

$$m(\mathbf{B}) = 200 \text{ г} \cdot 0.036 = 7.2 \text{ г};$$

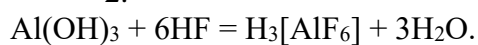
$$M(\mathbf{B}) = 7.2 \text{ г} / 0.05 \text{ моль} = 144 \text{ г/моль}.$$

Катионы трехвалентных металлов, к которым относится Al, образуют с фторид-ионами анионы состава AlF_4^- , AlF_5^{2-} и AlF_6^{3-} , то есть минерал **В** имеет формулу $\text{H}_z[\text{AlF}_{(z+3)}]$.

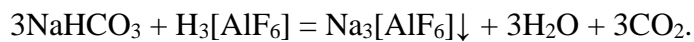
$1 \cdot z + 27 + 19 \cdot (z+3) = 144$, отсюда $z = 3$, то есть **В** – это фторалюминиевая кислота $\text{H}_3[\text{AlF}_6]$.

Вещество **В** – $\text{H}_3[\text{AlF}_6]$, **М** – $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$.

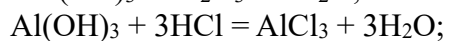
2.



3.



4.



Разбалловка:

1. За установление веществ X, Y, M, A, B по 2 б.

10 б.

2. За уравнения реакций по 3 б.

15 б.

Итого:

25 б.

Задача 9-2

Для определения карбонатов в щелочи используется кислотно-основное титрование, то есть содержание щелочи и карбонатов рассчитывают по объему раствора кислоты известной концентрации, который расходуется на реакцию с соответствующим веществом. При добавлении кислоты к анализируемому раствору, содержащему гидроксид и карбонат натрия, сначала титруется карбонат до гидрокарбоната и щелочь, этот объем кислоты V_1 фиксируется по обесцвечиванию раствора фенолфталеина. Дальнейшее добавление кислоты к раствору сопровождается титрованием гидрокарбоната до угольной кислоты, этот суммарный от начала титрования объем V_2 фиксируется по изменению окраски метилового оранжевого с желтой на красную.

Гранулы гидроксида натрия, загрязненные карбонатом, полностью растворили в воде. Полученный раствор оттитровали 0.1 моль/л раствором соляной кислоты и установили, что $V_1 = 10$ мл, $V_2 = 12$ мл.

1. Запишите уравнения реакции, которые протекают в растворе до V_1 и V_2 .
2. Установите массовую долю карбоната натрия и гидроксида натрия в образце.
3. Каким образом происходит загрязнение гидроксида натрия карбонатом? Ответ поясните и подтвердите уравнением реакции.

Решение

1. До V_1 протекают реакции: $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} = \text{NaHCO}_3$.

От V_1 до V_2 протекает реакция: $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaCl}$.

2. На титрование карбоната натрия по второй ступени расходуется объем $(V_2 - V_1) = 12 - 10 = 2$ мл или 0.002 л. Из уравнений реакций видно, что

$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{NaHCO}_3) = n(\text{HCl}) = (V_2 - V_1) \cdot C(\text{HCl}) = 0.002 \text{ л} \cdot 0.1 \text{ моль/л} = 0.0002 \text{ моль}$.

$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.0002 \text{ моль} \cdot 106 \text{ г/моль} = 0.0212 \text{ г}$.

На титрование NaOH потребовался объем $[V_1 - (V_2 - V_1)] = 2V_1 - V_2 = 2 \cdot 10 - 12 = 8$ мл или 0.008 л.

Аналогично:

$n(\text{NaOH}) = n(\text{HCl}) = (2V_1 - V_2) \cdot C(\text{HCl}) = 0.008 \text{ л} \cdot 0.1 \text{ моль/л} = 0.0008 \text{ моль}$.

$m(\text{NaOH}) = n(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH}) = 0.0008 \text{ моль} \cdot 40 \text{ г/моль} = 0.032 \text{ г}$.

$m(\text{образца}) = m(\text{Na}_2\text{CO}_3) + m(\text{NaOH}) = 0.0212 + 0.032 = 0.0532 \text{ г}$.

С учетом этого $w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.0212 / 0.0532 = 0.398$ или 39.8%

$w(\text{NaOH}) = 1 - 0.398 = 0.602$ или 60.2%.

3. Гидроксид натрия взаимодействует с углекислым газом атмосферы:

$2\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Разбалловка:

- | | |
|---|-------|
| 1. За уравнения реакций по 3 б. | 12 б. |
| 2. За расчет массовой доли щелочи и карбоната по 6 б. | 12 б. |
| 3. За объяснение загрязнения щелочи | 1 б. |
| Итого: | 25 б. |

Задача 9-3

В колбу объемом 22.4 л на воздухе засыпали некоторое количество простого вещества **A**, привели к н.у., герметично закрыли пробкой, подожгли **A** искровым разрядом. После окончания экзотермической реакции горения колбу охладили до 0°C, давление в колбе равнялось 1 атм, плотность газовой смеси в колбе стала 1.2303 по воздуху. В колбу залили 5%-ный раствор NaOH в количестве, достаточном для полного связывания газообразного продукта **B** реакции горения, при этом образовалась соль **C**. Полученный мутный раствор нагревали при перемешивании до тех пор, пока соль **C** не превратилась в соль **D**, и после этого раствор стал прозрачным. Определите вещества **A – D** и количество исходного **A**. Составьте уравнения реакций образования **B, C, D**. Дайте обоснованный ответ, выпадет ли осадок при добавлении CaI₂ к раствору соли **D**? Примите, что объемные доли известных основных трех компонентов воздуха равны 0.78, 0.21 и 0.01.

Решение

Простое твердое вещество, сгорающее до газообразного оксида, может быть углеродом или серой. Продуктом **B** могли быть CO₂ или SO₂, продуктом **C** – Na₂CO₃ или Na₂SO₃. Обе соли хорошо растворимы в воде, мутный раствор свидетельствует о наличии в колбе остатка несгоревшего **A**. Только сера способна растворяться в Na₂SO₃ с образованием Na₂S₂O₃. Тот факт, что средняя молярная масса газовой смеси равна 1.2303·29 = 35.679 г/моль, позволяет вычислить молярную массу газообразного оксида **B**, заменившего израсходованный полностью кислород:

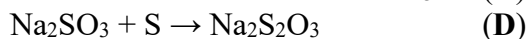
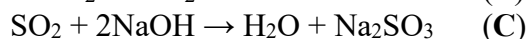
$$35.697 = 0.78 \cdot 28 (\text{N}_2) + 0.21 \cdot M + 0.01 \cdot 40 (\text{Ar}) \quad 35.697 = 21.84 + 0.21 \cdot M + 0.40 \quad M = 64$$

г/моль, это SO₂. Вещество **A** – это сера.

$$n(\text{S сгоревшей}) = n(\text{O}_2 \text{ в колбе объемом } 22.4 \text{ л при н.у.}) = 0.21 \text{ моль.}$$

$$\text{Отсюда } n(\text{SO}_2) = n(\text{Na}_2\text{SO}_3) = n(\text{S прореагировавшей с Na}_2\text{SO}_3) = 0.21 \text{ моль.}$$

Значит общее количество исходной серы было 0.42 моль.



Разбалловка

- | | |
|--|-------|
| 1. За определение веществ A, B, C, D по 3 б. | 12 б. |
| 2. За определение количества исходной серы (0.42 моль) | 3 б. |
| 3. За 3 уравнения реакций образования B, C, D по 3 б. | 9 б. |
| 4. За ответ на вопрос про результат действия CaI ₂ на раствор Na ₂ S ₂ O ₃ | 1 б. |
| Всего: | 25 б. |

Задача 9-4

Трассирующие снаряды зенитных пушек предназначены для обозначения траектории полета снаряда и корректировки огня. Трассирующий состав №1 представляет собой 57.6 г смеси пероксида стронция SrO_2 и металлического магния (в соотношении, обеспечивающем полное протекание реакции), которая запрессована в нижней части снаряда, воспламеняется горячими пороховыми газами в момент выстрела, горит с ярким свечением во время полета снаряда. Аналогичный трассирующий состав №2 с пониженной светимостью представляет собой 54.9 г смеси $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ с полимером поливинилхлоридом.

Определите количества веществ окислителей, расходуемых при горении каждого трассирующего состава. Составьте уравнения реакций, протекающих при горении каждого состава. Вычислите значения изменения энтальпии ($\Delta_r H^\circ 298$) в реакциях горения каждого состава в указанных массах, если известно, что изменение энтальпии в реакции определяется как сумма энтальпий образования продуктов минус сумма энтальпий образования исходных реагентов. Ниже приведены необходимые табличные данные необходимых для расчетов мольных энтальпий образования веществ: $\Delta_f H^\circ 298$, кДж/моль: -636.6 (SrO_2), -590.5 (SrO), -833.2 (SrCl_2), -984.08 ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$), -601.8 (MgO), -37.26 (на моль структурного звена поливинилхлорида $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$), -393.51 (CO_2), -285.83 ($\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$). В продуктах реакций нет сажи, O_2 , Cl_2 . Поливинилхлорид получается полимеризацией винилхлорида по приведенному ниже уравнению, где n – степень полимеризации, которая не играет роли в расчетах:
 $n \text{CH}_2=\text{CHCl} \rightarrow (-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$

Выход всех реакций 100% по всем участвующим веществам. Атомные массы элементов, за исключением Cl, округляйте до целых чисел.

Решение

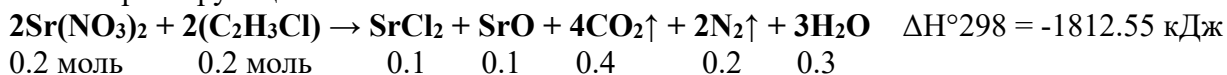
Трассирующий состав №1



Пусть $n(\text{Mg}) = x$ моль, тогда $n(\text{SrO}_2) = x$ моль. Масса смеси ($\text{Mg} + \text{SrO}_2$) = $24x + 120x = 144x = 57.6$ г, $x = 0.4$ моль. Итак, $n(\text{Mg}) = 0.4$ моль, $n(\text{SrO}_2) = 0.4$ моль.

$$\Delta_r H^\circ 298 = 0.4(-590.5 - 601.8 + 636.6) = 0.4 \cdot (-555.7) = -222.28 \text{ кДж.}$$

Трассирующий состав №2



Пусть $n(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2) = x$ моль, тогда и $n(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}) = x$ моль. Масса смеси ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + (\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})$) = $212x + 62.5x = 274.5x = 54.9$ г, $x = 0.2$ моль. Итак, $n(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2) = 0.2$ моль, $n(\text{поливинилхлорида}) = 0.2$ моль звеньев $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$.

$$\Delta_r H^\circ 298 \text{ (в расчете на 2 моль Sr(NO}_3)_2) = -833.2 - 590.5 - 4 \cdot 393.51 - 3 \cdot 285.83 + 2 \cdot 984.08 + 2 \cdot 37.26 = -833.2 - 590.5 - 1574.04 - 857.49 + 1968.16 + 74.52 = -1812.55 \text{ кДж.}$$

Значит в расчете на 0.2 моль $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ $\Delta_r H^\circ 298 = -181.255$ кДж.

Разбалловка

1. За $n(\text{SrO}_2) = 0.4$ моль, $n(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2) = 0.2$ моль по 4 б. 8 б.
 2. За $\Delta_r H^\circ 298 = -222.28$ кДж, $\Delta_r H^\circ 298 = -181.255$ кДж по 4б. 8 б.
 3. За уравнение реакции $\text{SrO}_2 + \text{Mg}$ 4 б.
 4. За уравнение реакции $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + 2(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})$ 5 б.
- Всего: 25 б.

Межрегиональная олимпиада школьников
«Будущие исследователи – будущее науки» - 2024/25
Химия. Финальный тур. *Время выполнения заданий – 180 минут.*
8 класс

Задача 8-1

Соединение **М** состоит из атомов трех химических элементов **X**, **Y** и **Z**. Массовая доля самого тяжелого элемента составляет 12.86%. Атомная масса **X** на 4 а.е.м. меньше, чем атомная масса **Y** и на 4 а.е.м. больше, чем **Z**. Известно, что 1 моль **М** содержит $6.02 \cdot 10^{23}$ атомов **Y**, что в три раза меньше, чем **X**, а число атомов **Z** в два раза больше, чем **X**.

Установите природу элементов **X**, **Y** и **Z**. Запишите химическую формулу **М**, принимая во внимание последовательность элементов и форму записи, принятую для соответствующего класса соединений.

Соединение **М** широко используется в промышленности для получения металла **Y**. Оно встречается в природе в виде минерала, однако, известно ограниченное число месторождений **М** и в России их практически нет. По этой причине для промышленных нужд **М** получают синтетически. Основной способ промышленного получения **М** заключается в обработке гидроксида **Y** избытком водного раствора бинарного соединения **Z** с водородом и дальнейшей нейтрализации полученного раствора гидрокарбонатом натрия. Для получения **М** можно использовать также способ прямого взаимодействия двух бинарных соединений **Z** (одно из них с **X**, другое – с **Y**). Напишите уравнения протекающих химических реакций. Напишите уравнение реакции термического разложения гидроксида **Y**, его взаимодействия с соляной кислотой и с щелочью.

При расчетах используйте значения атомных масс элементов, округленные до целых чисел.

Решение

Установим природу элементов **X**, **Y** и **Z**.

На основании соотношения атомов можно записать следующую общую формулу соединения **М**: X_3YZ_6 . Из условия также можно выразить молярные массы элементов и соединения X_3YZ_6 через молярную массу самого легкого элемента **Y**:

$$M(X) = M(Y) - 4 \quad M(Y) \quad M(Z) = M(Y) - 8$$

$$M(X_3YZ_6) = [M(Y) - 4] \cdot 3 + M(Y) + [M(Y) - 8] \cdot 6 = 10 \cdot M(Y) - 60.$$

Найдем молярную массу **Y** из его массовой доли:

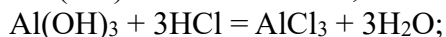
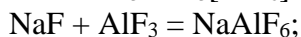
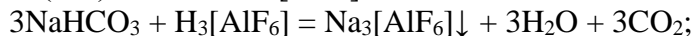
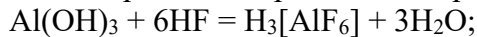
$$w(Y) = M(Y) / [10 \cdot M(Y) - 60] = 0.1286;$$

$$M(Y) = 27 \text{ г/моль, } Y \text{ – это алюминий Al; } M(X) = 27 - 4 = 23 \text{ г/моль, } X \text{ – это натрий Na;}$$

$$M(Z) = 23 - 4 = 19 \text{ г/моль, } Z \text{ – это фтор F.}$$

Формула соединения **М**: Na_3AlF_6 .

Уравнения протекающих реакций:



Разбалловка:

1. За установление элементов X, Y, Z по 1 б.	3 б.
2. За установление соединения М	4 б.
2. За уравнения реакций по 3 б.	18 б.
Итого:	25 б.

Задача 8-2

Для определения карбонатов в щелочи используется кислотно-основное титрование, то есть содержание щелочи и карбонатов рассчитывают по объему раствора кислоты известной концентрации, который расходуется на реакцию с соответствующим веществом. При добавлении кислоты к анализируемому раствору, содержащему гидроксид натрия NaOH и карбонат натрия Na₂CO₃, сначала титруется карбонат Na₂CO₃ до гидрокарбоната NaHCO₃ и щелочь NaOH, этот объем кислоты V₁ фиксируется по обесцвечиванию раствора индикатора фенолфталеина. Дальнейшее добавление кислоты к раствору сопровождается титрованием NaHCO₃ до угольной кислоты H₂CO₃, этот суммарный от начала титрования объем V₂ фиксируется по изменению окраски индикатора метилового оранжевого с желтой на красную.

Гранулы гидроксида натрия, загрязненные карбонатом, полностью растворили в воде. Полученный раствор оттитровали 0.1 моль/л раствором соляной кислоты и установили, что V₁ = 10 мл, V₂ = 12 мл.

1. Запишите уравнения реакции, которые протекают в растворе до V₁ и V₂.
2. Установите массовую долю карбоната натрия и гидроксида натрия в образце.
3. Каким образом происходит загрязнение гидроксида натрия карбонатом? Ответ поясните и подтвердите уравнением реакции.

Решение

1. До V₁ протекают реакции: NaOH + HCl = NaCl + H₂O; Na₂CO₃ + HCl = NaHCO₃.

От V₁ до V₂ протекает реакция: NaHCO₃ + HCl = H₂CO₃ + NaCl.

2. На титрование карбоната натрия по второй ступени расходуется объем (V₂-V₁) = 12-10 = 2 мл или 0.002 л. Из уравнений реакций видно, что

$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{NaHCO}_3) = n(\text{HCl}) = (V_2 - V_1) \cdot C(\text{HCl}) = 0.002 \text{ л} \cdot 0.1 \text{ моль/л} = 0.0002 \text{ моль}.$

$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.0002 \text{ моль} \cdot 106 \text{ г/моль} = 0.0212 \text{ г}.$

На титрование NaOH потребовался объем [V₁-(V₂-V₁)] = 2V₁-V₂ = 2·10-12 = 8 мл или 0.008 л.

Аналогично:

$n(\text{NaOH}) = n(\text{HCl}) = (2V_1 - V_2) \cdot C(\text{HCl}) = 0.008 \text{ л} \cdot 0.1 \text{ моль/л} = 0.0008 \text{ моль}.$

$m(\text{NaOH}) = n(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH}) = 0.0008 \text{ моль} \cdot 40 \text{ г/моль} = 0.032 \text{ г}.$

$m(\text{образца}) = m(\text{Na}_2\text{CO}_3) + m(\text{NaOH}) = 0.0212 + 0.032 = 0.0532 \text{ г}.$

С учетом этого $w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.0212 / 0.0532 = 0.398$ или 39.8%

$w(\text{NaOH}) = 1 - 0.398 = 0.602$ или 60.2%.

3. Гидроксид натрия взаимодействует с углекислым газом атмосферы:

$2\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}.$

Разбалловка:

- | | |
|---|-------|
| 1. За уравнения реакций по 3 б. | 12 б. |
| 2. За расчет массовой доли щелочи и карбоната по 6 б. | 12 б. |
| 3. За объяснение загрязнения щелочи | 1 б. |
| Итого: | 25 б. |

Задача 8-3

В колбу объемом 22.4 л на воздухе засыпали некоторое количество серы, привели к нормальным условиям, герметично закрыли пробкой, подожгли серу искровым разрядом. После окончания экзотермической реакции горения колбу охладили до 0°C, давление в колбе стало равным 1 атм. На дне осталась частично неизрасходованная сера. В колбу залили 5%-ный раствор NaOH в количестве, достаточном для полного связывания газообразного продукта реакции горения с образованием соли **A**. Полученный мутный раствор нагревали при перемешивании до тех пор, пока соль **A** не превратилась в соль **B**, и после этого раствор стал прозрачным. Соль **A** способна обесцвечивать бром.

Составьте уравнения всех описанных реакций. Определите количество исходной серы. Примите, что объемные доли известных основных трех компонентов воздуха равны 0.78, 0.21 и 0.01.

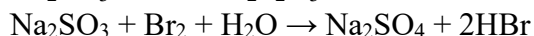
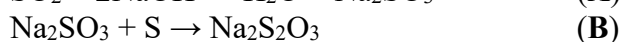
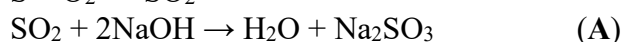
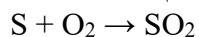
Решение

Сера сгорает не полностью, так как не хватает кислорода в закрытой колбе (при объемной доле кислорода в воздухе 21% его количество в 22.4-литровой колбе равно 0.21 моль. В результате горения серы 0.21 моль O₂ в колбе замещаются на 0.21 моль SO₂, и давление остается без изменения.

Следовательно, количество сгоревшей серы $n(\text{S сгоревшей}) = n(\text{O}_2) = 0.21$ моль.

Отсюда $n(\text{SO}_2) = n(\text{Na}_2\text{SO}_3) = n(\text{S прореагировавшей с Na}_2\text{SO}_3) = 0.21$ моль.

Значит общее количество исходной серы было 0.42 моль.



Разбалловка

- | | |
|--|-------|
| 1. За определение количества исходной серы (0.42 моль) | 5 б. |
| 3. За 4 уравнения реакций образования по 5 б. | 20 б. |
| Всего: | 25 б. |

Задача 8-4

Трассирующие снаряды зенитных пушек предназначены для обозначения траектории полета снаряда и корректировки огня. Некоторый трассирующий состав включает 82.8 г смеси пероксида стронция SrO_2 и металлического алюминия (в соотношении, обеспечивающем полное протекание реакции), которая запрессована в нижней части снаряда, воспламеняется горячими пороховыми газами в момент выстрела, горит с ярким свечением во время полета снаряда.

Определите количества веществ SrO_2 и Al в смеси. Составьте термохимическое уравнение реакции горения смеси с указанием теплового эффекта. Известно, что тепловой эффект реакции определяется как сумма мольных теплот образования продуктов минус сумма мольных теплот образования исходных реагентов. Ниже приведены необходимые для расчета табличные данные по стандартным теплотам образования веществ, которые равны теплотам реакций образования 1 моль указанных сложных веществ из простых веществ: $Q^\circ_{\text{обр.298}}$, кДж/моль: 636.6 (SrO_2), 590.5 (SrO), 1676 (Al_2O_3). В продуктах реакций нет кислорода.

Решение

$3\text{SrO}_2 + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{SrO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 1537.7 \text{ кДж}$ Тепловой эффект вычислен ниже:

$$Q^\circ_{\text{реакции298}} = 3 \cdot 590.5 + 1676 - 3 \cdot 636.6 = 1771.5 + 1676 - 1909.8 = \mathbf{1537.7 \text{ кДж}}$$

Рассчитаем количества SrO_2 и Al в исходной смеси:

Пусть $n(\text{Al}) = x$ моль, тогда $n(\text{SrO}_2) = 1.5x$ моль. Масса смеси ($\text{Al} + \text{SrO}_2$) = $27x + 1.5 \cdot 120x = 207x = 82.8 \text{ г}$, $x = 0.4$ моль. Итак, $n(\text{Al}) = \mathbf{0.4 \text{ моль}}$, $n(\text{SrO}_2) = \mathbf{0.6 \text{ моль}}$.

Разбалловка

- | | |
|---|-------|
| 1. За $n(\text{SrO}_2) = 0.6$ моль, $n(\text{Al}) = 0.4$ моль по 5 б. | 10 б. |
| 2. За расчет теплового эффекта реакции 1537.7 кДж | 10 б. |
| 3. За термохимическое уравнение реакции | 5 б. |
| Всего: | 25 б. |