**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 **Y** 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 **D**. При действии на твердое соединение **С** бинарного фторсодержащего соединения **F** при высокой температуре образуется малорастворимая в воде бинарная соль **Е** и газ **G**, состоящий из трех элементов в эквимолярном 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%, **Y** – бинарное соединение с массовой долей водорода 5%. При действии на 3.9 г **А** избытком водного раствора **Y** образуется 200 г раствора с процентным содержанием **В** равным 3.6%. Массовая доля фтора в **F** 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 **Y**.

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

w(X) = M(X) / [M(X) + n⋅M(OH)] = 0.346.

Отсюда получаем, что М(Х) / n = 9.

Для n = 1, получаем М(Х) = 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 М(Х) = 18 – нет химического элемента с такой молярной массой.

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

Следовательно, **X** – это Al, а соединение **A** – это гидроксид алюминия Al(OH)3.

**Y** – это бинарное соединение ЭНm с массовой долей водорода 5% или 0.05:

w(H) = M(H) / [M(Э) + m⋅M(H)] = 0.05.

Отсюда получаем, что М(Э) = 20 – m.

Для m = 1 получаем M(Э) = 19 – это фтор F, остальные значения m не дают разумных результатов. Следовательно, **Y** – 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 г / 78 г/моль = 0.05 моль;

m(**B**) = 200 г ⋅ 0.036 = 7.2 г;

M(**B**) = 7.2 г / 0.05 моль = 144 г/моль.

Катионы трехвалентных металлов, к которым относится Al, образуют с фторид-ионами анионы состава AlF4-, AlF52- и AlF63-, то есть минерал **B** имеет формулу Hz[AlF(z+3)].

1⋅z + 27 + 19⋅(z+3) = 144, отсюда z = 3, то есть **В** – это фторалюминиевая кислота H3[AlF6].

Вещество **В** − H3[AlF6], **М** − Na3[AlF6].

При нагревании **A** разлагается с образованием двух бинарных соединений – твердого Al2O3 (вещество **С**) и Н2О (вещество **D**).

Вещество **F** − это ВF3, что можно установить с учетом массовой доли фтора:

19⋅a /[19⋅a + M(Э2)] = 0.838; M(Э2)/а = 3.67, при а = 3, получаем М(Э2) =11, то есть Э2 – это бор В.

Поскольку **М** (Na3[AlF6]) образуется из NaF и **Е**, то можно сделать вывод, что **Е** − это фторид алюминия AlF3. В соответствии с условия задачи, по реакции

Аl2О3 + ВF3 → АlF3 + **G**,

образуется соединение **G**, содержащее бор, кислород и фтор в эквимолярном соотношении, то есть формулу **G** в общем виде можно записать (ОВF)k.

Его молярная масса М(**G**) = 34.5 ⋅ 4 = 138 г/моль, k = 138 / 46 = 3, что соответствует составу **G** = (ОВF)3.

**X** – Al; **Y** – HF; **A** – Al(OH)3; **B** – H3[AlF6]; **M** – Na3[AlF6];

**C** – Al2O3; **D** – H2O; **F** – BF3; **E** – AlF3; **G** – (OBF)3.

1. Уравнения реакций:

Al(OH)3 + 6HF = H3[AlF6] + 3H2O;

3NaHCO3 + H3[AlF6] = Na3[AlF6]↓ + 3H2O + 3CO2;

2Al(OH)3 = Al2O3 + 3H2O;

Аl2О3 + 3ВF3 → 2АlF3 + (OBF)3;

AlF3 + 3NaF = Na3[AlF6].

1. Алюминий получают электролизом раствора Аl2О3 в криолите Na3[AlF6] при температуре около 1000°С по реакции: 2Аl2О3 = 4Al + 3O2.

**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 М в получении Х и способа получения Х 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 V1 фиксируется по обесцвечиванию раствора фенолфталеина. Дальнейшее добавление кислоты к раствору сопровождается титрованием карбоната по второй ступени, этот суммарный от начала титрования объем V2 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 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.

4. Чем обусловлено использование разных индикаторов для фиксации V1 и V2?

**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). Из уравнений реакций видно, что n(Na2CO3) = n(NaHCO3) = n(HCl) = (V2 –V1) ⋅ C(HCl).

m(Na2CO3) = n(Na2CO3)⋅M(Na2CO3) = (V2 –V1) ⋅ C(HCl)⋅106.

На титрование NaOH потребовался объем [V1-(V2-V1)] = 2V1-V2. Аналогично:

n(NaOH) = n(HCl) = (2V1-V2) ⋅ C(HCl).

m(NaOH) = n(NaOH)⋅M(NaOH) = (2V1-V2) ⋅ C(HCl)⋅40.

m(образца) = m(Na2CO3) + m(NaOH) = (V2-V1) ⋅ C(HCl)⋅106 + (2V1-V2) ⋅ C(HCl)⋅40 = C(HCl)⋅[106⋅(V2-V1) + 40⋅(2V1-V2)] = C(HCl)⋅[106⋅(0.012-0.010) + 40⋅(2⋅0.010-0.012)] = C(HCl)⋅0.532.

С учетом этого w(Na2CO3) = (V2 –V1) ⋅ C(HCl)⋅106 / C(HCl)⋅0.532 =

= (0.012-0.01) ⋅ C(HCl)⋅106 / C(HCl)⋅0.532 = 0.398 или 39.8%

w(NaOH) = 1 – 0.398 = 0.602 или 60.2%.

3. Гидроксид натрия взаимодействует с углекислым газом атмосферы:

2NaOH + CO2 = Na2CO3 + H2O.

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 V1 HCl в растворе присутствует NaHCO3, водный раствор которого имеет слабощелочную среду. Метиловый оранжевый изменяет свою окраску в слабокислой среде. После добавления V2 HCl в растворе присутствует H2CO3, 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 С-Н, С=С, 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 **А** добавили некоторое количество его гомолога **В** и нагрели в замкнутом сосуде в отсутствие воздуха в инертном растворителе, содержащем катализатор − хлорид трис(мезитил-*трет*-бутиламидо)молибдена, в результате чего количество вещества **А** уменьшилось в 1.5 раза и в растворе в дополнение к непрореагировавшим **А** и **В** появился третий гомолог **С**.

Полученную смесь трех гомологов **А**-**С** выделили, разделили на 2 равные части, и первую половину подвергли процедуре **Х**. Смесь кипятили с обратным холодильником с избытком KMnO4 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 них составляла 27.86 и 56.52%, соответственно.

Вторую половину смеси гомологов **А**-**С** подвергли процедуре **Y**. Смесь перемешивали в присутствии раствора сульфата ртути в 40%-ной серной кислоте при 0ºС, 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 **А**-**С**, учитывая, что в 1Н ЯМР спектрах этих веществ число сигналов различных по окружению атомов водорода не превышает двух. Пояснение: 1Н ЯМР спектр пропана содержит один сигнал группы метильных атомов Н в виде триплета (три линии) и один сигнал группы метиленовых атомов Н в виде септета (7 линий).

2. Определите количество исходного углеводорода **В**.

3. Напишите уравнение реакции между гомологами **А** и **В** на указанном на катализаторе, а также полные уравнения всех реакций, протекающих при описанных процедурах **Х** и **Y**.

**Решение**

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

С2H2 + СН3С≡ССН3 ↔ 2Н-С≡ССН3, или С2H2 + (СН3)3С-С≡С-С(СН3)3 ↔ 2Н-С≡С-С(СН3)3.

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 СН3СООН, способной титроваться щелочью по приведенным ниже уравнениям:

С2H2 + Н2О → СН3СНО (кат. HgSO4/H2SO4, 0ºC)

СН3СНО + Н2О2 → СН3СОOH + Н2О (t)

СН3СОOH + NaOH → СН3СОONa + Н2О

Подтверждением участия ацетилена является и то, что в ходе процедуры **Х** он дает карбонат калия К2СО3 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 (СН3)3С-СООК с содержанием калия 39/140 = 0.2786 (27.86%):

С2H2 + (СН3)3С-С≡С-С(СН3)3 ↔ 2Н-С≡С-С(СН3)3

3С2H2 + 10KMnO4 + 2КОН → 10MnO2↓ + 6К2СО3 + 4Н2О

3Н-С≡С-С(СН3)3 + 8KMnO4 + КОН → 8MnO2↓ + 3К2СО3 + 3(СН3)3С-СООК + 2Н2О

(СН3)3С-С≡С-С(СН3)3 + 2KMnO4 → 2MnO2↓ + 2(СН3)3С-СООК

Избыток перманганата калия разлагается пероксидом водорода по схеме:

3Н2О2 + 2KMnO4 → 2MnO2↓ + 3О2 + 2КОН + 2Н2О

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

Н-С≡С-С(СН3)3 + Н2О → СН3С(О)-С(СН3)3 (кат. HgSO4/H2SO4, 0ºC)

(СН3)3С-С≡С-С(СН3)3 + Н2О → (СН3)3С-CH2-С(О)-С(СН3)3 (кат. HgSO4/H2SO4, 0ºC)

2Н2О2 → 2Н2О + О2 (t)

Итак, **А** и **В** – это либо ацетилен, либо ди-*трет*-бутилацетилен. Распознаем это.

**Вариант №1**. Пусть **А** – это С2H2, его было 3 моль, а **В** – это (СН3)3С-С≡С-С(СН3)3, его было х моль. Значит в реакции метатезиса осталось непрореагировавшим 3/1.5 = 2 моль С2H2. Расчеты количества **А, В, С** и продуктов процедур **X** и **Y** приведем в таблице:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | **А** (С2H2) | **В** (*t*-BuС≡СBu-*t*) | **С** (НС≡СBu-*t*) |
| Было: | 3 | х | 0 |
| Прореагировало: | 1 | 1 | - |
| Выделилось: | - | - | 2 |
| Стало: | 2 | х-1 | 2 |
| Получится из них калиевых солей в результате процедуры **Х**\*: | 4 | 2х-2 | 4 |
| Получится из них СН3СОOH в результате процедуры **Y**\*: | 2 | 0 | 0 |

\* В расчете не на половину, как в условии задачи, а на полную смесь веществ **А**+**В**+**С**.

По условию задачи 5 моль калиевых солей получилось из половины смеси **А**+**В**+**С**, значит из всей смеси получилось бы 10 моль. 2х+6=10, х=2.

Из условия 1 моль NaOH (5 моль/л · 0.2 л) пошло на титрование СН3СОOH из половины смеси **А**+**В**+**С**, 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: **А** – это С2H2, его было 3 моль, а **В** – это *t*-BuС≡СBu-*t*, его было 2 моль.

**Вариант №2**. Пусть **А** – это *t*-BuС≡СBu-*t*, его было 3 моль, а **В** – это С2H2, его было х моль. Значит в реакции метатезиса осталось непрореагировавшим 3/1.5 = 2 моль *t*-BuС≡СBu-*t*. Расчеты количества А, В, С и продуктов процедур **X** и **Y** приведем в таблице:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | **А**(*t*-BuС≡СBu-*t*)  | **В** (С2H2) | **С** (НС≡СBu-*t*) |
| Было: | 3 | х | 0 |
| Прореагировало: | 1 | 1 | - |
| Выделилось: | - | - | 2 |
| Стало: | 2 | х-1 | 2 |
| Получится из них калиевых солей в результате процедуры **Х**\*: | 4 | 2х-2 | 4 |
| Получится из них СН3СОOH в результате процедуры **Y**\*: | 0 | х-1 | 0 |

\* В расчете не на половину, как в условии задачи, а на полную смесь веществ **А**+**В**+**С**.

По условию задачи 5 моль калиевых солей получилось из половины смеси **А**+**В**+**С**, значит из всей смеси получилось бы 10 моль. 2х+6=10, х=2.

Из условия 1 моль NaOH (5 моль/л · 0.2 л) пошло на титрование СН3СОOH из половины смеси **А**+**В**+**С**, значит в расчете на всю смесь получилось бы 2 моль, и это не согласуется с расчетами в таблице: х-1 = 2-1 = 1 моль. Вариант 2 является ошибочным.

Окончательный результат: **А** – это С2H2, его было 3 моль, а **В** – это *t*-BuС≡СBu-*t*, его было 2 моль, **С** – это НС≡СBu-*t*.

**Разбалловка**

1. За определение состава и строения **А, В, С** по 3 б. 9 б.

2. За определение количества исходного **В** (2 моль) 3 б.

3. За уравнение реакции метатезиса между **А** и **В** 3 б.

4. За 10 уравнений реакций при процедурах **Х** 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 Sr(NO3)2 с поливинилхлоридом (полихлорэтеном). Трассирующий состав №3 представляет собой 54.5 г пирофорного 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 (ΔrН°298) и изменения внутренней энергии (ΔrU°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 (ΔrH° = ΔrU° + РΔV); 1 Дж = 1 Па · 1 м3.

 Для расчетов используйте необходимые данные об энтальпиях образования исходных веществ и продуктов реакций: ΔfН°298, кДж/моль: -636.6 (SrO2), -590.5 (SrO), -833.2 (SrCl2), -984.08 [Sr(NO3)2], -601.8 (MgO), -37.26 (на моль структурного звена поливинилхлорида), -393.51 (CO2), -285.83 (H2Oж), -1090.4 (CeO2), -1794.2 (La2O3), -1117.1 (Fe3O4). В продуктах реакций нет сажи, О2, Cl2. 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

**SrO2 + Mg → SrO + MgO** ΔН°298 = -555.7 кДж

Пусть n(Mg) = х моль, тогда n(SrO2) = х моль. Масса смеси (Mg + SrO2) = 24х + 120х = 144х = 57.6 г, х = 0.4 моль. Итак, n(Mg) = 0.4 моль, **n(SrO2) = 0.4 моль**.

**Δr1Н°298** = 0.4(- 590.5 - 601.8 + 636.6) = 0.4 · (-555.7) = **-222.28 кДж**.

Поскольку газы не участвуют в реакции, **Δr1U°298** = Δr1Н°298 = **-222.28 кДж**.

Трассирующий состав №2

**2Sr(NO3)2 + 2(С2Н3Cl) → SrCl2 + SrO + 4CO2**↑ **+ 2N2**↑ **+ 3Н2О** ΔН°298 = -1812.55 кДж

0.2 моль 0.2 моль 0.1 0.1 0.4 0.2 0.3

Пусть n(Sr(NO3)2) = х моль, тогда и n(С2Н3Cl) = х моль. Масса смеси (Sr(NO3)2 + поли-С2Н3Cl) = 212х + 62.5х = 274.5х = 54.900 г, х = 0.2 моль. Итак, **n(Sr(NO3)2) = 0.2 моль,** n(ПВХ) = 0.2 моль звеньев С2Н3Cl.

Δr2Н°298 (в расчете на 2 моль Sr(NO3)2) = -833.2 - 590.5 – 4 · 393.51 – 3 · 285.83 + 2 · 984.08 + 2 · 37.26 = -833.2 -590.5 - 1574.04 - 857.49 + 1968.16 + 74.52 = -1812.55 кДж.

Значит в расчете на 0.2 моль Sr(NO3)2 **Δr2Н°298 =** **-****181.255 кДж**.

Газы выделяются, ΔV>0. n(CO2 + N2) = 0.4 + 0.2 = 0.6 моль. ΔV = 22.4 · 0.6 = 13.44 л = 0.01344 м3.

Δr2U°298 = Δr2Н°298 - РΔV = -181255 - 101325Па · 0.01344 м3 = -181255 - 1361.8 =

-182616.8 Дж = -182.617 кДж. Итак, **Δr2U°298 = -182.617 кДж**.

Трассирующий состав №3

n(Сe) = 54.5 · 0.6422 / 140 = 0.25 моль.

n(La) = 54.5 · 0.25505 / 139 = 0.1 моль

n(Fe) = 54.5 · 0.10275 / 56 = 0.1 моль

**Ce + O2 = CeO2** + 1090.4 кДж

**4La + 3O2 = 2La2O3** + 2·1794.2 кДж

**3Fе + 2O2 = Fe3O4** + 1117.1 кДж

**Δr3Н°298** = 0.25·(-1090.4) + 0.05·(-1794.2) + 0.0333·(-1117.1 ) = -272.6 - 89.71 - 37.2 =

**-399.51 кДж**.

Газ О2 поглощается, ΔV<0. **n(O2)** = 0.25 + 0.075 + 0.0667 **=** **0.3917 моль**.

V(O2) = 22.4 · 0.3917 = 8.774 л. ΔV(O2) = -0.008774 м3.

Δr3U°298 = Δr2Н°298 - РΔV = -399510 - 101325Па · (-0.008774 м3) = -399510 + 889.026 =

-398621 Дж = -398.621 кДж. Итак, **Δr3U°298 = -398.621 кДж**.

**Разбалловка**

1. За n(SrO2) = 0.4 моль, n(Sr(NO3)2) = 0.2 моль, n(O2) = 0.3917 моль по 2 б. 6 б.

2. За Δr1Н°298=-222.28 кДж, Δr2Н°298=-181.255 кДж, Δr3Н°298=-399.51 кДж по 1б. 3 б.

3. За Δr1U°298=-222.28 кДж, Δr2U°298=-182.617 кДж, Δr3U°298=-398.621 кДж по 2б. 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. Основной способ промышленного получения **М** заключается в обработке соединения **А** избытком водного раствора **Y** 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 **D**. При действии на твердое соединение **С** бинарного фторсодержащего соединения **F** при высокой температуре образуется малорастворимая в воде бинарная соль **Е** и газ **G**, состоящий из трех элементов в эквимолярном 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%, **Y** – бинарное соединение с массовой долей водорода 5%. При действии на 3.9 г **А** избытком водного раствора **Y** образуется 200 г раствора с процентным содержанием **В** равным 3.6%. Массовая доля фтора в **F** 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 **G** уменьшается.

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

**Решение**

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

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

w(X) = M(X) / [M(X) + n⋅M(OH)] = 0.346.

Отсюда получаем, что М(Х) / n = 9.

Для n = 1, получаем М(Х) = 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 М(Х) = 18 – нет химического элемента с такой молярной массой.

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

Следовательно, **X** – это Al, а соединение **A** – это гидроксид алюминия Al(OH)3.

**Y** – это бинарное соединение ЭНm с массовой долей водорода 5% или 0.05:

w(H) = M(H) / [M(Э) + m⋅M(H)] = 0.05.

Отсюда получаем, что М(Э) = 20 – m.

Для m = 1 получаем M(Э) = 19 – это фтор F, остальные значения m не дают разумных результатов. Следовательно, **Y** – 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 г / 78 г/моль = 0.05 моль;

m(**B**) = 200 г ⋅ 0.036 = 7.2 г;

M(**B**) = 7.2 г / 0.05 моль = 144 г/моль.

Катионы трехвалентных металлов, к которым относится Al, образуют с фторид-ионами анионы состава AlF4-, AlF52- и AlF63-, то есть минерал **B** имеет формулу Hz[AlF(z+3)].

1⋅z + 27 + 19⋅(z+3) = 144, отсюда z = 3, то есть **В** – это фторалюминиевая кислота H3[AlF6].

Вещество **В** − H3[AlF6], **М** − Na3[AlF6].

При нагревании **A** разлагается с образованием двух бинарных соединений – твердого Al2O3 (вещество **С**) и Н2О (вещество **D**).

Вещество **F** − это ВF3, что можно установить с учетом массовой доли фтора:

19⋅a /[19⋅a + M(Э2)] = 0.838; M(Э2)/а = 3.67, при а = 3, получаем М(Э2) =11, то есть Э2 – это бор В.

Поскольку **М** (Na3[AlF6]) образуется из NaF и **Е**, то можно сделать вывод, что **Е** − это фторид алюминия AlF3. В соответствии с условия задачи, по реакции

Аl2О3 + ВF3 → АlF3 + **G**,

образуется соединение **G**, содержащее бор, кислород и фтор в эквимолярном соотношении, то есть формулу **G** в общем виде можно записать (ОВF)k.

Его молярная масса М(**G**) = 34.5 ⋅ 4 = 138 г/моль, k = 138 / 46 = 3, что соответствует составу **G** = (ОВF)3.

**X** – Al; **Y** – HF; **A** – Al(OH)3; **B** – H3[AlF6]; **M** – Na3[AlF6];

**C** – Al2O3; **D** – H2O; **F** – BF3; **E** – AlF3; **G** – (OBF)3.

1. Уравнения реакций:

Al(OH)3 + 6HF = H3[AlF6] + 3H2O;

3NaHCO3 + H3[AlF6] = Na3[AlF6]↓ + 3H2O + 3CO2;

2Al(OH)3 = Al2O3 + 3H2O;

Аl2О3 + 3ВF3 → 2АlF3 + (OBF)3;

AlF3 + 3NaF = Na3[AlF6].

1. Для получения **М** соединение **Е** (AlF3) сплавляют с фторидом натрия в мольном соотношении 1: 3.
2. Криолит Na3[AlF6] используют для растворения в нем Аl2О3 при температуре около 1000°С для дальнейшего электролиза полученного расплава.
3. При повышении температуры оксифторид бора (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 **Е** и фторида натрия при сплавлении 1 б.

4. За указание роли **М** в получении **Х** 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 V1 фиксируется по обесцвечиванию раствора фенолфталеина. Дальнейшее добавление кислоты к раствору сопровождается титрованием гидрокарбоната до угольной кислоты, этот суммарный от начала титрования объем V2 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 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.

4. Чем обусловлено использование разных индикаторов для фиксации V1 и V2?

**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). Из уравнений реакций видно, что n(Na2CO3) = n(NaHCO3) = n(HCl) = (V2 –V1) ⋅ C(HCl).

m(Na2CO3) = n(Na2CO3)⋅M(Na2CO3) = (V2 –V1) ⋅ C(HCl)⋅106.

На титрование NaOH потребовался объем [V1-(V2-V1)] = 2V1-V2. Аналогично:

n(NaOH) = n(HCl) = (2V1-V2) ⋅ C(HCl).

m(NaOH) = n(NaOH)⋅M(NaOH) = (2V1-V2) ⋅ C(HCl)⋅40.

m(образца) = m(Na2CO3) + m(NaOH) = (V2-V1) ⋅ C(HCl)⋅106 +(2V1-V2) ⋅ C(HCl)⋅40 = C(HCl)⋅[106⋅(V2-V1) + 40⋅(2V1-V2)] = C(HCl)⋅[106⋅(0.012-0.010) + 40⋅(2⋅0.010-0.012)] = C(HCl)⋅0.532.

С учетом этого w(Na2CO3) = (V2 –V1) ⋅ C(HCl)⋅106 / C(HCl)⋅0.532 =

= (0.012-0.01) ⋅ C(HCl)⋅106 / C(HCl)⋅0.532 = 0.398 или 39.8%

w(NaOH) = 1 – 0.398 = 0.602 или 60.2%.

3. Гидроксид натрия взаимодействует с углекислым газом атмосферы:

2NaOH + CO2 = Na2CO3 + H2O.

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 V1 HCl в растворе присутствует NaHCO3, водный раствор которого имеет слабощелочную среду. Метиловый оранжевый изменяет свою окраску в слабокислой среде. После добавления V2 HCl в растворе присутствует H2CO3, 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=С, 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 **А** добавили некоторое количество его гомолога **В**, 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*-бутиламидо)молибдена, в результате чего количество вещества **А** уменьшилось в 1.5 раза и в растворе в дополнение к непрореагировавшим **А** и **В** появился третий гомолог **С**.

Полученную смесь трех гомологов **А**-**С** выделили, разделили на 2 равные части, и первую половину подвергли процедуре **Х**. Смесь кипятили с обратным холодильником с избытком KMnO4 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 **А**-**С** подвергли процедуре **Y**. Смесь перемешивали в присутствии раствора сульфата ртути в 40%-ной серной кислоте при 0ºС, 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 **А**-**С**, учитывая, что в 1Н ЯМР спектрах этих веществ число сигналов различных по окружению атомов водорода не превышает двух. Пояснение: 1Н ЯМР спектр пропана содержит один сигнал группы метильных атомов Н в виде триплета (три линии) и один сигнал группы метиленовых атомов Н в виде септета (7 линий).

2. Определите количество исходного углеводорода **В**.

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

**Решение**

Описание условий реакции между **А** и **В** в присутствии катализатора Шрока может говорить о реакции метатезиса алкенов или алкинов. Описание процедуры **Y** свидетельствует о реакции Кучерова алкинов при катализе HgSO4/H2SO4 при 0ºC. Поскольку в реакции **А** + **В** получается только один гомолог **С**, можно заключить, что **А** и **В** – два исходных симметричных алкина, а **С** – несимметричный. Данные 1Н ЯМР спектров **А, В, С** позволяют предположить такие варианты реакции метатезиса алкинов:

С2H2 + СН3С≡ССН3 ↔ 2Н-С≡ССН3, или С2H2 + (СН3)3С-С≡С-С(СН3)3 ↔ 2Н-С≡С-С(СН3)3.

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 СН3СООН, способной титроваться щелочью по приведенным ниже уравнениям:

С2H2 + Н2О → СН3СНО (кат. HgSO4/H2SO4, 0ºC)

СН3СНО + Н2О2 → СН3СОOH + Н2О (t)

СН3СОOH + NaOH → СН3СОONa + Н2О

Подтверждением участия ацетилена является и то, что в ходе процедуры **Х** он дает карбонат калия К2СО3 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 26·5.3077=138 г/моль, а окисление его в ходе процедуры **Х** приводит к пивалату калия (СН3)3С-СООК:

С2H2 + (СН3)3С-С≡С-С(СН3)3 ↔ 2Н-С≡С-С(СН3)3

3С2H2 + 10KMnO4 + 2КОН → 10MnO2↓ + 6К2СО3 + 4Н2О

3Н-С≡С-С(СН3)3 + 8KMnO4 + КОН → 8MnO2↓ + 3К2СО3 + 3(СН3)3С-СООК + 2Н2О

(СН3)3С-С≡С-С(СН3)3 + 2KMnO4 → 2MnO2↓ + 2(СН3)3С-СООК

Избыток перманганата калия разлагается пероксидом водорода по схеме:

3Н2О2 + 2KMnO4 → 2MnO2↓ + 3О2 + 2КОН + 2Н2О

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

Н-С≡С-С(СН3)3 + Н2О → СН3С(О)-С(СН3)3 (кат. HgSO4/H2SO4, 0ºC)

(СН3)3С-С≡С-С(СН3)3 + Н2О → (СН3)3С-CH2-С(О)-С(СН3)3 (кат. HgSO4/H2SO4, 0ºC)

2Н2О2 → 2Н2О + О2 (t)

Итак, **А** – это ацетилен, имеющий меньшую молярную массу, его было 3 моль, а **В** – это (СН3)3С-С≡С-С(СН3)3, его было х моль. Значит в реакции метатезиса осталось непрореагировавшим 3/1.5 = 2 моль С2H2. Расчеты количества **А, В, С** и продуктов процедур **X** и **Y** приведем в таблице:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | **А** (С2H2) | **В** (*t*-BuС≡СBu-*t*) | **С** (НС≡СBu-*t*) |
| Было: | 3 моль | х | 0 |
| Прореагировало: | 1 | 1 | - |
| Выделилось: | - | - | 2 |
| Стало: | 2 | х-1 | 2 |
| Получится из них калиевых солей в результате процедуры **Х**\*: | 4 | 2х-2 | 4 |
| Получится из них СН3СОOH в результате процедуры **Y**\*: | 2 | 0 | 0 |

\* В расчете не на половину, как в условии задачи, а на полную смесь веществ **А**+**В**+**С**.

По условию задачи 5 моль калиевых солей получилось из половины смеси **А**+**В**+**С**, значит из всей смеси получилось бы 10 моль. 2х+6=10, х=2.

По условию задачи 1 моль NaOH (5 моль/л · 0.2 л) пошло на титрование СН3СОOH, получившейся из половины смеси **А**+**В**+**С**, значит в расчете на всю смесь получилось бы 2 моль, и это точно согласуется с расчетами в таблице.

Итак, количество исходного *t*-BuС≡СBu-*t* было 2 моль.

Окончательный результат: **А** – это С2H2, его было 3 моль, а **В** – это *t*-BuС≡СBu-*t*, его было 2 моль, **С** – это НС≡СBu-*t*.

**Разбалловка**

1. За определение состава и строения **А, В, С** по 3 б. 9 б.

2. За определение количества исходного **В** (2 моль) 3 б.

3. За уравнение реакции метатезиса между **А** и **В** 3 б.

4. За 10 уравнений реакций при процедурах **Х** 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 Sr(NO3)2 с поливинилхлоридом (полихлорэтеном). Трассирующий состав №3 представляет собой 54.5 г пирофорного 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 (ΔrН°298) и изменения внутренней энергии (ΔrU°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 (ΔrH° = ΔrU° + РΔV); 1 Дж = 1 Па · 1 м3.

 Для расчетов используйте необходимые данные об энтальпиях образования исходных веществ и продуктов реакций: ΔfН°298, кДж/моль: -636.6 (SrO2), -590.5 (SrO), -833.2 (SrCl2), -984.08 (Sr(NO3)2), -601.8 (MgO), -37.26 (на моль структурного звена поливинилхлорида), -393.51 (CO2), -285.83 (H2Oж), -1090.4 (CeO2), -1794.2 (La2O3), -1117.1 (Fe3O4). В продуктах реакций нет сажи, О2, Cl2. 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

**SrO2 + Mg → SrO + MgO** ΔН°298 = -555.7 кДж

Пусть n(Mg) = х моль, тогда n(SrO2) = х моль. Масса смеси (Mg + SrO2) = 24х + 120х = 144х = 57.6 г, х = 0.4 моль. Итак, n(Mg) = 0.4 моль, **n(SrO2) = 0.4 моль**.

**Δr1Н°298** = 0.4(- 590.5 - 601.8 + 636.6) = 0.4 · (-555.7) = **-222.28 кДж**.

Поскольку газы не участвуют в реакции, **Δr1U°298** = Δr1Н°298 = **-222.28 кДж**.

Трассирующий состав №2

**2Sr(NO3)2 + 2(С2Н3Cl) → SrCl2 + SrO + 4CO2**↑ **+ 2N2**↑ **+ 3Н2О** ΔН°298 = -1812.55 кДж

0.2 моль 0.2 моль 0.1 0.1 0.4 0.2 0.3

Пусть n(Sr(NO3)2) = х моль, тогда и n(С2Н3Cl) = х моль. Масса смеси (Sr(NO3)2 + поли-С2Н3Cl) = 212х + 62.5х = 274.5х = 54.900 г, х = 0.2 моль. Итак, **n(Sr(NO3)2) = 0.2 моль,** n(ПВХ) = 0.2 моль звеньев С2Н3Cl.

Δr2Н°298 (в расчете на 2 моль Sr(NO3)2) = -833.2 - 590.5 – 4 · 393.51 – 3 · 285.83 + 2 · 984.08 + 2 · 37.26 = -833.2 -590.5 - 1574.04 - 857.49 + 1968.16 + 74.52 = -1812.55 кДж.

Значит в расчете на 0.2 моль Sr(NO3)2 **Δr2Н°298 =** **-181.255 кДж**.

Газы выделяются, ΔV>0. n(CO2 + N2) = 0.4 + 0.2 = 0.6 моль. ΔV = 22.4 · 0.6 = 13.44 л = 0.01344 м3.

Δr2U°298 = Δr2Н°298 - РΔV = -181255 - 101325Па · 0.01344 м3 = -181255 - 1361.8 =

-182616.8 Дж = -182.617 кДж. Итак, **Δr2U°298 = -182.617 кДж**.

Трассирующий состав №3

n(Сe) = 54.5 · 0.6422 / 140 = 0.25 моль.

n(La) = 54.5 · 0.25505 / 139 = 0.1 моль

n(Fe) = 54.5 · 0.10275 / 56 = 0.1 моль

**Ce + O2 = CeO2** + 1090.4 кДж

**4La + 3O2 = 2La2O3** + 2·1794.2 кДж

**3Fе + 2O2 = Fe3O4** + 1117.1 кДж

**Δr3Н°298** = 0.25·(-1090.4) + 0.05·(-1794.2) + 0.0333·(-1117.1 ) = -272.6 - 89.71 - 37.2 =

**-399.51 кДж**.

Газ О2 поглощается, ΔV<0. **n(O2)** = 0.25 + 0.075 + 0.0667 **=** **0.3917 моль**.

V(O2) = 22.4 · 0.3917 = 8.774 л. ΔV(O2) = -0.008774 м3.

Δr3U°298 = Δr2Н°298 - РΔV = -399510 - 101325Па · (-0.008774 м3) = -399510 + 889.026 =

-398621 Дж = -398.621 кДж. Итак, **Δr3U°298 = -398.621 кДж**.

**Разбалловка**

1. За n(SrO2) = 0.4 моль, n(Sr(NO3)2) = 0.2 моль, n(O2) = 0.3917 моль по 2 б. 6 б.

2. За Δr1Н°298=-222.28 кДж, Δr2Н°298=-181.255 кДж, Δr3Н°298=-399.51 кДж по 1б. 3 б.

3. За Δr1U°298=-222.28 кДж, Δr2U°298=-182.617 кДж, Δr3U°298=-398.621 кДж по 2б. 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. Основной способ промышленного получения **М** заключается в обработке соединения **А** избытком водного раствора **Y** 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%, **Y** – бинарное соединение с массовой долей водорода 5%. При действии на 3.9 г **А** избытком водного раствора **Y** образуется 200 г раствора с процентным содержанием **В** равным 3.6%.

2. Напишите уравнение реакции образования кислоты **В** из **А** и **Y**, 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 **Y**.

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

w(X) = M(X) / [M(X) + n⋅M(OH)] = 0.346.

Отсюда получаем, что М(Х) / n = 9.

Для n = 1, получаем М(Х) = 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 М(Х) = 18 – нет химического элемента с такой молярной массой.

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

Следовательно, **X** – это Al, а соединение **A** – это гидроксид алюминия Al(OH)3.

**Y** – это бинарное соединение ЭНm с массовой долей водорода 5% или 0.05:

w(H) = M(H) / [M(Э) + m⋅M(H)] = 0.05.

Отсюда получаем, что М(Э) = 20 – m.

Для m = 1 получаем M(Э) = 19 – это фтор F, остальные значения m не дают разумных результатов. Следовательно, **Y** – 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 г / 78 г/моль = 0.05 моль;

m(**B**) = 200 г ⋅ 0.036 = 7.2 г;

M(**B**) = 7.2 г / 0.05 моль = 144 г/моль.

Катионы трехвалентных металлов, к которым относится Al, образуют с фторид-ионами анионы состава AlF4-, AlF52- и AlF63-, то есть минерал **B** имеет формулу Hz[AlF(z+3)].

1⋅z + 27 + 19⋅(z+3) = 144, отсюда z = 3, то есть **В** – это фторалюминиевая кислота H3[AlF6].

Вещество **В** − H3[AlF6], **М** − Na3[AlF6].

Al(OH)3 + 6HF = H3[AlF6] + 3H2O.

3NaHCO3 + H3[AlF6] = Na3[AlF6]↓ + 3H2O + 3CO2.

2Al(OH)3 = Al2O3 + 3H2O;

Al(OH)3 + 3HCl = AlCl3 + 3H2O;

Al(OH)3 + NaOH = Na[Al(OH)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 V1 фиксируется по обесцвечиванию раствора фенолфталеина. Дальнейшее добавление кислоты к раствору сопровождается титрованием гидрокарбоната до угольной кислоты, этот суммарный от начала титрования объем V2 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 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(Na2CO3) = n(NaHCO3) = n(HCl) = (V2 –V1) ⋅ C(HCl) = 0.002 л ⋅ 0.1 моль/л = 0.0002 моль.

m(Na2CO3) = n(Na2CO3)⋅M(Na2CO3) = 0.0002 моль ⋅ 106 г/моль = 0.0212 г.

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

n(NaOH) = n(HCl) = (2V1-V2) ⋅ C(HCl) = 0.008 л ⋅0.1 моль/л = 0.0008 моль.

m(NaOH) = n(NaOH)⋅M(NaOH) = 0.0008 моль⋅40 г/моль = 0.032 г.

m(образца) = m(Na2CO3) + m(NaOH) = 0.0212 + 0.032 = 0.0532 г.

С учетом этого w(Na2CO3) = 0.0212 / 0.532 = 0.398 или 39.8%

w(NaOH) = 1 – 0.398 = 0.602 или 60.2%.

3. Гидроксид натрия взаимодействует с углекислым газом атмосферы:

2NaOH + CO2 = Na2CO3 + H2O.

**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 **А**, привели к н.у., герметично закрыли пробкой, подожгли **А** искровым разрядом. После окончания экзотермической реакции горения колбу охладили до 0°С, 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 **В** реакции горения, при этом образовалась соль **С**. Полученный мутный раствор нагревали при перемешивании до тех пор, пока соль **С** не превратилась в соль **D**, и после этого раствор стал прозрачным. Определите вещества **А** – **D** и количество исходного **А**. Составьте уравнения реакций образования **В**, **С**, **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 **В** могли быть СО2 или SO2, продуктом **С** – Na2CO3 или Na2SO3. Обе соли хорошо растворимы в воде, мутный раствор свидетельствует о наличии в колбе остатка несгоревшего **А**. 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 **В**, заменившего израсходовавшийся полностью кислород:

35.697 = 0.78∙28 (N2) + 0.21∙М + 0.01∙40 (Ar) 35.697 = 21.84 + 0.21∙М + 0.40 М = 64 г/моль, это SO2. Вещество А – это сера.

n(S сгоревшей) = n(O2 в колбе объемом 22.4 л при н.у.) = 0.21 моль.

Отсюда n(SО2) = n(Na2SO3) = n(S прореагировавшей с Na2SO3) = 0.21 моль.

Значит общее количество исходной серы было 0.42 моль.

S + O2 → SO2 (**В**)

SO2 + 2NaOH → Н2О + Na2SO3 (**С**)

Na2SO3 + S → Na2S2O3 (**D**)

Na2SO3 + CaI2 → CaSO3↓ + 2NaI (выпадет белый осадок)

Na2S2O3 + CaI2 ↔ CaS2O3 + 2NaI (не выпадет осадок, так как CaS2O3 растворим в воде)

**Разбалловка**

1. За определение веществ **А, В, С, D** по 3 б. 12 б.

2. За определение количества исходной серы (0.42 моль) 3 б.

3. За 3 уравнения реакций образования **В, С, D** по 3 б. 9 б.

4. За ответ на вопрос про результат действия CaI2 на раствор Na2S2O3 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 SrO2 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 Sr(NO3)2 с полимером поливинилхлоридом.

Определите количества веществ окислителей, расходующихся при горении каждого трассирующего состава. Составьте уравнения реакций, протекающих при горении каждого состава. Вычислите значения изменения энтальпии (ΔrН°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: ΔfН°298, кДж/моль: -636.6 (SrO2), -590.5 (SrO), -833.2 (SrCl2), -984.08 (Sr(NO3)2), -601.8 (MgO), -37.26 (на моль структурного звена поливинилхлорида С2H3Cl), -393.51 (CO2), -285.83 (H2Oж). В продуктах реакций нет сажи, О2, Cl2. Поливинилхлорид получается полимеризацией винилхлорида по приведенному ниже уравнению, где n – степень полимеризации, которая не играет роли в расчетах:

n СН2=СНCl → (-CH2-CHCl-)n

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

**Решение**

Трассирующий состав №1

**SrO2 + Mg → SrO + MgO** ΔН°298 = -555.7 кДж

Пусть n(Mg) = х моль, тогда n(SrO2) = х моль. Масса смеси (Mg + SrO2) = 24х + 120х = 144х = 57.6 г, х = 0.4 моль. Итак, n(Mg) = 0.4 моль, **n(SrO2) = 0.4 моль**.

**Δr1Н°298** = 0.4(- 590.5 - 601.8 + 636.6) = 0.4 · (-555.7) = **-222.28 кДж**.

Трассирующий состав №2

**2****Sr(NO3)2 + 2(С2Н3Cl) → SrCl2 + SrO + 4CO2**↑ **+ 2N2**↑ **+ 3Н2О** ΔН°298 = -1812.55 кДж

0.2 моль 0.2 моль 0.1 0.1 0.4 0.2 0.3

Пусть n(Sr(NO3)2) = х моль, тогда и n(С2Н3Cl) = х моль. Масса смеси (Sr(NO3)2 + (С2Н3Cl) = 212х + 62.5х = 274.5х = 54.9 г, х = 0.2 моль. Итак, **n(Sr(NO3)2) = 0.2 моль,** n(поливинилхлорида) = 0.2 моль звеньев С2Н3Cl.

Δr2Н°298 (в расчете на 2 моль Sr(NO3)2) = -833.2 - 590.5 – 4·393.51 – 3·285.83 + 2·984.08 + 2·37.26 = -833.2 -590.5 - 1574.04 - 857.49 + 1968.16 + 74.52 = -1812.55 кДж.

Значит в расчете на 0.2 моль Sr(NO3)2 **Δr2Н°298 =** **-181.255 кДж**.

**Разбалловка**

1. За n(SrO2) = 0.4 моль, n(Sr(NO3)2) = 0.2 моль по 4 б. 8 б.

2. За Δr1Н°298=-222.28 кДж, Δr2Н°298=-181.255 кДж по 4б. 8 б.

3. За уравнение реакции SrO2 + Mg 4 б.

4. За уравнение реакции Sr(NO3)2 + 2(С2Н3Cl) 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 **Х**, **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⋅1023 атомов **Y**, что в три раза меньше, чем **X**, а число атомов **Z** в два раза больше, чем **X**.

Установите природу элементов **Х**, **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 **Х**, 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 **Х,** **Y** и **Z**.

На основании соотношения атомов можно записать следующую общую формулу соединения **М**: X3YZ6. Из условия также можно выразить молярные массы элементов и соединения X3YZ6 через молярную массу самого легкого элемента **Y**:

M(X) = M(Y)-4 M(Y) M(Z) = M(Y)-8

M(X3YZ6) = [M(Y)-4]⋅3 + M(Y) + [M(Y)-8]⋅6 = 10⋅M(Y) – 60.

Найдем молярную массу Y из его массовой доли:

w(Y) = M(Y) / [10⋅M(Y) – 60] = 0.1286;

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

M(Z) = 23-4=19 г/моль, Z – это фтор F.

Формула соединения М: Na3AlF6.

Уравнения протекающих реакций:

Al(OH)3 + 6HF = H3[AlF6] + 3H2O;

3NaHCO3 + H3[AlF6] = Na3[AlF6]↓ + 3H2O + 3CO2;

NaF + AlF3 = NaAlF6;

2Al(OH)3 = Al2O3 + 3H2O;

Al(OH)3 + 3HCl = AlCl3 + 3H2O;

Al(OH)3 + NaOH = Na[Al(OH)4].

**Разбалловка:**

1. За установление элементов X, Y, Z по 1 б. 3 б.

2. За установление соединения M 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(Na2CO3) = n(NaHCO3) = n(HCl) = (V2 –V1) ⋅ C(HCl) = 0.002 л ⋅ 0.1 моль/л = 0.0002 моль.

m(Na2CO3) = n(Na2CO3)⋅M(Na2CO3) = 0.0002 моль ⋅ 106 г/моль = 0.0212 г.

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

n(NaOH) = n(HCl) = (2V1-V2) ⋅ C(HCl) = 0.008 л ⋅0.1 моль/л = 0.0008 моль.

m(NaOH) = n(NaOH)⋅M(NaOH) = 0.0008 моль⋅40 г/моль = 0.032 г.

m(образца) = m(Na2CO3) + m(NaOH) = 0.0212 + 0.032 = 0.0532 г.

С учетом этого w(Na2CO3) = 0.0212 / 0.532 = 0.398 или 39.8%

w(NaOH) = 1 – 0.398 = 0.602 или 60.2%.

3. Гидроксид натрия взаимодействует с углекислым газом атмосферы:

2NaOH + CO2 = Na2CO3 + H2O.

**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°С, давление в колбе стало равным 1 атм. На дне осталась частично неизрасходовавшаяся сера. В колбу залили 5%-ный раствор NaOH в количестве, достаточном для полного связывания газообразного продукта реакции горения с образованием соли **А**. Полученный мутный раствор нагревали при перемешивании до тех пор, пока соль **А** не превратилась в соль **В**, и после этого раствор стал прозрачным. Соль **А** 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(S сгоревшей) = n(O2) = 0.21 моль.

Отсюда n(SО2) = n(Na2SO3) = n(S прореагировавшей с Na2SO3) = 0.21 моль.

Значит общее количество исходной серы было 0.42 моль.

S + O2 → SO2

SO2 + 2NaOH → Н2О + Na2SO3 (**А**)

Na2SO3 + S → Na2S2O3 (**В**)

Na2SO3 + Br2 + H2O → Na2SO4 + 2HBr

**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 SrO2 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 SrO2 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°обр.298, кДж/моль: 636.6 (SrO2), 590.5 (SrO), 1676 (Al2O3). В продуктах реакций нет кислорода.

**Решение**

3SrO2 + 2Al → 3SrO + Al2O3 + 1537.7 кДж Тепловой эффект вычислен ниже:

**Q°**реакции**298** = 3·590.5 + 1676 - 3·636.6 = 1771.5 + 1676 – 1909.8 = **1537.7 кДж**.

Рассчитаем количества SrO2 и Al в исходной смеси:

Пусть n(Al) = х моль, тогда n(SrO2) = 1.5х моль. Масса смеси (Al + SrO2) = 27x + 1.5·120х = 207х = 82.8 г, х = 0.4 моль. Итак, **n(Al) = 0.4 моль, n(SrO2) = 0.6 моль**.

**Разбалловка**

1. За n(SrO2) = 0.6 моль, n(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.