

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 **Е** 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 **Е** 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.

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 ?

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(мезитил-*трет*-бутиламидо)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 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**.

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.