

Заключительный этап межрегиональной межвузовской олимпиады школьников

Сибирского федерального округа «Будущее Сибири» 2023-2024 г.

Решения олимпиадных заданий по химии

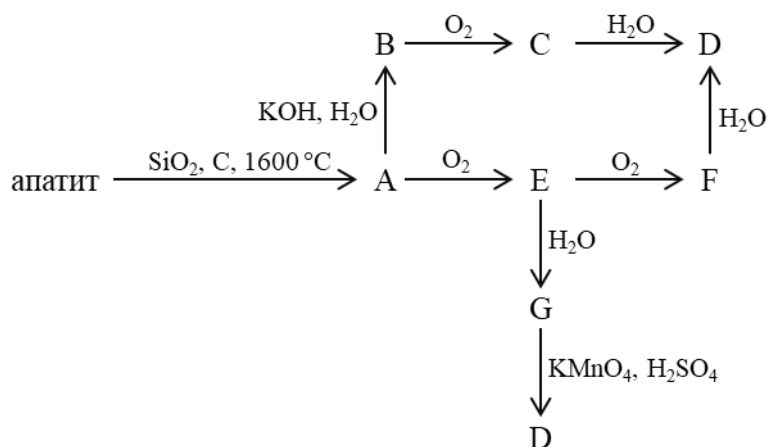
9 класс

Задание 1. «Светящийся неметалл».

Простое вещество **A** (неметалл) было впервые получено в 1669 г. немецким алхимиком из Гамбурга Х. Брандом, занимавшимся поиском философского камня. Философский камень ему найти не удалось, однако уникальное свойство полученного вещества светиться в темноте позволило Бранду заметно разбогатеть.

В свободном состоянии элемент **A** в природе не встречается, но известно около 200 его минералов, основными из которых являются апатиты. Существует более 10 аллотропных модификаций **A**, самыми распространенными из которых являются красная и белая. Белая модификация **A** – компонент дымообразующих составов и зажигательных смесей, красная входит в состав намазки на спичечном коробке. Элемент **A** часто называют «элементом жизни», поскольку он входит в состав многих биологически важных соединений, в частности, гидроксоапатита, являющегося основой костной ткани и зубной эмали. Соединения **A** широко используются в качестве минеральных удобрений, так как он является одним из макроэлементов живого мира.

Для получения **A** его основной минерал (соль кальция и трехосновной кислоты в высшей степени окисления **A**) подвергли высокотемпературному спеканию (1500–1600 °С) с песком и углем [реакция 1]. Выделившееся вещество **A**, светящееся в темноте, нагрели в растворе щелочи до 70 °С, что сопровождалось образованием бесцветного ядовитого газа **B** с запахом тухлой рыбы [2]. При горении **B** в кислороде выделяется большое количество тепла и образуется кислота **C** [3], растворение которой в горячей воде приводит к получению кислоты **D** [4]. Взаимодействие **A** с недостатком кислорода дает белое вещество **E** [5], которое в избытке кислорода переходит в белое гигроскопичное вещество **F** [6]. Растворение веществ **E** и **F** в воде приводит к образованию кислот **G** [7] и **D** [8] соответственно. Кислота **G** обесцвечивает раствор перманганата калия в сернокислой среде, в результате превращаясь в кислоту **D** [9]. Описанные превращения представлены на схеме.



1.1. Установите формулы веществ **A – G** и апатита. Назовите их по химической номенклатуре.

1.1. Исходя из описания, следует: вещество **A** – P_4 , белый фосфор; **B** – PH_3 , фосфин; **C** – HPO_3 , метафосфорная кислота; **D** – H_3PO_4 , ортофосфорная кислота; **E** – P_4O_6 (P_2O_3), оксид фосфора(III); **F** – P_4O_{10} (P_2O_5), оксид фосфора(V); **G** – H_3PO_3 , фосфористая кислота; **apatit** – $Ca_3(PO_4)_2$, ортофосфат кальция. Ответы вещество **A** – P, фосфор в 9 кл оцениваются в полный балл, отсутствие приставок орто- в половину баллов.

1.1. За формулы веществ **A-G** и апатита по 1 б., за названия по 1 б.

1*8+1*8 = 16 баллов.

1.2. Напишите уравнения реакций [1] – [9].

1.2. Уравнения реакций:

[1] $2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 + 10C = 4P(P_4) + 6CaSiO_3 + 10CO$ (CO_2 в 9 кл засчитывается 0,5 б.);

[2] $4P + 3KOH + 3H_2O = PH_3 + 3KH_2PO_2$; [3] $PH_3 + 2O_2 = HPO_3 + H_2O$; [4] $HPO_3 + H_2O = H_3PO_4$;

[5] $4P + 3O_2 = 2P_2O_3$; [6] $P_2O_3 + O_2 = P_2O_5$; [7] $P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$; [8] $P_2O_3 + 3H_2O = 2H_3PO_3$;

[9] $5H_3PO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5H_3PO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$.

1.2. За уравнения реакций [1]-[9] по 1 б.

1*9 = 9 баллов.

Кислоты **D** и **G** при взаимодействии с раствором натриевой щелочи могут образовывать различные соли, в зависимости от соотношения реагентов. Так, при соотношении **D** : NaOH = 1 : 1 образуется соль **H** [10], а при **D** : NaOH = 1 : 2 образуется соль **I** [11]. При соотношении **G** : NaOH = 1 : 1 образуется соль **K** [12], а при **G** : NaOH < 1 : 3 образуется соль **L** [13]. При нагревании до температуры 220-250 °С вещества **H** и **I** теряют химически связанную воду, образуя соединения **M** [14] и **N** [15], соответственно.

1.3. Напишите уравнения реакций [10] – [15], приведите названия веществ **H** – **N**.

1.3. Уравнения реакций: [10] $H_3PO_4 + NaOH = H_2O + NaH_2PO_4$ (**H**, дигидрофосфат натрия);

[11] $H_3PO_4 + 2NaOH = 2H_2O + Na_2HPO_4$ (**I**, гидрофосфат натрия);

[12] $H_3PO_3 + NaOH = H_2O + NaH_2PO_3$ (**K**, гидрофосфит натрия, за дигидрофосфит 0,5 б);

[13] $H_3PO_3 + 2NaOH = 2H_2O + Na_2HPO_3$ (**L**, фосфит натрия, за название гидрофосфит 0 б, за формулу

Na_3PO_3 0 б.); [14] $NaH_2PO_4 \xrightarrow{t} H_2O + NaPO_3$ (**M**, метафосфат натрия);

[15] $2Na_2HPO_4 \xrightarrow{t} H_2O + Na_2P_2O_7$ (**N**, дифосфат или пирофосфат натрия).

1.3. За уравнения реакций [10]-[15] по 1 б. за названия по 1 б.

1*6+1*6 = 12 баллов.

Всего

37 баллов

Задание 2. «Камень, высекающий огонь».

Природные месторождения минерала **A**, перевод названия которого с греческого языка означает «камень, высекающий огонь», распространены в России в районах Урала, Алтая и Кавказа. Минерал, образующий кубические кристаллы золотисто-желтого цвета с металлическим блеском, является старейшим сырьем для получения серной кислоты. При обжиге минерала [реакция 1] образуются два соединения: первое представляет собой твердое вещество **B** – оксид трехвалентного металла с массовой долей металла 69,9 %, а второй – газообразное вещество **C**, обесцвечивающее растворы брома [2] и перманганата калия [3].

2.1. Установите формулы веществ **A-C**. Приведите по одному примеру из множества известных минералогических и тривиальных названий минерала **A**, а также назовите это вещество по химической номенклатуре.

2.1. Исходя из описания, следует, что вещество **A** – FeS_2 , вещество **B** – Fe_2O_3 ($\omega_{Fe} = 69,9\%$), вещество **C** – SO_2 . Минералогические названия минерала **A**: пирит, серный колчедан, железный колчедан; тривиальные: «золото дураков», «кошачье золото», «львиное золото»; названия по химической номенклатуре: дисульфид железа(II), двухсернистое железо. Ответ сульфид железа или сульфид железа(IV) оценивается 0 б.

2.1. За формулы веществ **A-C** по 1 б., за 3 названия вещества **A** по 1 б.

1*3+1*3 = 6 баллов.

2.2. Напишите уравнения реакций [1]-[3].

2.2. Уравнения реакций: [1] $4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$; [2] $SO_2 + Br_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HBr$; [3] $5SO_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 2H_2SO_4$.

2.2. За уравнения реакций [1]-[3] по 1 б.

1*3 = 3 балла.

2.3. Вычислите объем кислорода (в m^3 при н.у.), который необходим для проведения обжига 1 т минерала **A**. Какой объем воздуха при $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$ потребуется на производстве для той же цели?

2.3. По уравнению [1] для обжига 4 моль пирита требуется 11 моль кислорода. Следовательно, для обжига $10^6/119,85 = 8343,76$ моль пирита потребуется $11*10^6/(4*119,85) = 22945,35$ моль кислорода. Его объем при н.у. составит $V(O_2) = 22,4*22945,35 = 513975,84$ л или $\approx 514 m^3$. Воздуха при $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$ потребуется $V(\text{воздуха}) = (514/0,21)*(298/273) = 2447,6*1,092 \approx 2673 m^3$.

2.3. За расчет объема кислорода 3 б., воздуха 2 б.

3+2 = 5 баллов.

Стандартные теплоты образования веществ **A**, **B** и **C** составляют $Q_A = 174$ кДж/моль, $Q_B = 824$ кДж/моль и $Q_C = 297$ кДж/моль.

2.4. Рассчитайте тепловой эффект реакции [1] ($Q_{[1]}$), напишите термохимическое уравнение этой реакции. Вычислите массу вещества **B**, образовавшегося в ходе процесса, если известно, что в результате реакции выделилось 6656 кДж тепла.

2.4. Решая задачу относительно 1 моль Fe_2O_3 (вещество **B**), перепишем уравнение реакции [1]:

$2FeS_{2(me)} + 5,5O_{2(g)} = Fe_2O_{3(me)} + 4SO_{2(g)} + Q_{[1]}$. По следствию из закона Гесса тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов. Теплота образования простого вещества в стандартном состоянии (Q_{O_2}) равна нулю. Тогда

$Q_{[1]} = 4Q_C + Q_B - 2Q_A - 5,5Q_{O_2} = 4*297 + 1*824 - 2*174 - 5,5*0 = 1664$ кДж/моль.

Термохимическое уравнение реакции [1]: $2\text{FeS}_{2(\text{мс})} + 5,5\text{O}_{2(\text{г})} = \text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{мс})} + 4\text{SO}_{2(\text{г})} + 1664 \text{ кДж/моль}$. По условию, выделилось 6656 кДж тепла, следовательно, образовалось $6656/1664 = 4$ моль Fe_2O_3 , масса которого составила $m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 4 \cdot 159,7 = 638,8 \approx 639 \text{ г}$ или $4 \cdot 160 = 640 \text{ г}$.

Здесь и далее возможна запись термохимических уравнений реакций с кратными целыми коэффициентами, тогда тепловой эффект таких реакций будет кратно больше:

[1]: $4\text{FeS}_{2(\text{мс})} + 11\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{мс})} + 8\text{SO}_{2(\text{г})} + 3328 \text{ кДж/моль}$.

2.4. За расчет теплового эффекта реакции ($Q_{[1]}$) 2 б., за термохимическое уравнение 2 б. (если нет или неверно хотя бы одно агрегатное состояние минус 1 б., если нет или неверно значение теплового эффекта -1 б., уравнение оценивалось в п. 2.2), за расчет массы Fe_2O_3 3 б. 2+2+3 = 7 баллов.

На сегодняшний день основным промышленным способом получения серной кислоты является т. н. контактный способ, который предполагает стадию каталитического окисления вещества С кислородом воздуха до серного ангидрида в присутствии катализатора V_2O_5 (реакция обратимая) при $T = 400-450 \text{ }^\circ\text{C}$ и $P = 1-2 \text{ атм}$ [4]. Для поддержания необходимой температуры используют специальную систему теплоотвода.

2.5. Вычислите тепловой эффект реакции получения жидкого серного ангидрида ($Q_{[4]}$), если его стандартная теплота образования равна 468 кДж/моль. Напишите термохимическое уравнение реакции [4] и рассчитайте количество тепла, выделившегося на производстве в результате получения 250 л этого продукта (его плотность $1,92 \text{ г/см}^3$).

2.5. Термохимическое уравнение реакции [4]: $\text{SO}_{2(\text{г})} + 0,5\text{O}_{2(\text{г})} = \text{SO}_{3(\text{ж})} + Q_{[4]}$.

$Q_{[4]} = Q_{\text{SO}_{3(\text{ж})}} - 0,5Q_{\text{O}_2} - Q_{\text{SO}_{2(\text{г})}} = 468 - 0,5 \cdot 0 - 297 = 171 \text{ кДж/моль}$. Масса серного ангидрида составляет $250 \cdot 10^3 \cdot 1,92 = 480 \cdot 10^3 \text{ г}$, его количество $480 \cdot 10^3 / 80 = 6 \cdot 10^3$ моль, выделившееся количество тепла $6 \cdot 10^3 \cdot 171 = 1026 \cdot 10^3 \text{ кДж}$ или 1026 МДж .

2.5. За расчет теплового эффекта реакции ($Q_{[4]}$) 2 б., за термохимическое уравнение 3 б. (без агрегатных состояний 2 б., без теплового эффекта 1 б.), за расчет количества тепла 3 б.

2+3+3 = 8 баллов.

Всего

29 баллов

Задание 3. «Металлы для проводов».

Металл **А** – серебристо-белый легкий пластичный металл, по распространенности в земной коре занимает четвертое место среди всех элементов и первое среди металлов. Из-за своей высокой активности этот металл в природе находится исключительно в виде соединений, а в чистом виде впервые был получен лишь в 1825 г. Тем не менее, на воздухе металл **А** покрывается прочной оксидной пленкой, которая препятствует его коррозии и позволяет использовать этот металл в самых различных сферах человеческой деятельности. В середине XIX века этот красивый и легкий металл был настолько дорогим, что изготовленные из него женские украшения были более ценными, чем украшения из золота и серебра. Новые технологии производства, малая плотность и отсутствие токсичности в сочетании с высокой тепло- и электропроводностью в настоящее время сделали этот металл чрезвычайно популярным для производства кухонной посуды, электропроводов, деталей машин, судов, самолетов и космических ракет.

Металл **В** – пластичный розовато-красный металл с характерным блеском, известен людям с древнейших времен. Поскольку химически он не очень активен, в природе встречается не только в виде различных минералов, но и в самородном состоянии. Электро- и теплопроводность металла **В** даже выше, чем у **А**, но он имеет заметно более высокую плотность, поэтому для изготовления линий электропередач все же используют металл **А**, а вот для внутренней проводки в квартирах чаще используют металл **В**.

Смесь кусочков металлических проводов **А** и **В** массой 18,0 г поместили в 15 % (масс.) раствор соляной кислоты объемом 136 мл и плотностью 1,073 г/мл. В результате химического взаимодействия выделилось 6,72 л газа (н.у.), а один из металлов полностью растворился [реакция 1] с образованием раствора соли **С**. Металл, который не растворился в соляной кислоте, полностью растворился в концентрированной азотной кислоте [2] с образованием раствора соли **Д**.

3.1. Установите металлы А и В. В какие цвета оказались окрашены полученные растворы солей металлов?

3.1. Из описания, следует: **А** – алюминий (Al), **В** – медь (Cu). В соляной кислоте растворился только алюминий, медь с ней не реагирует. Раствор соли **С**, как и водные растворы других солей алюминия, не окрашен (бесцветен). Раствор соли **Д**, как и водные растворы многих других солей меди(II), окрашен в голубой (синий) цвет.

3.1. За металлы А и В (символы или названия) по 2 б., за цвета растворов солей С и D по 1 б.

2*2+1*2 = 6 баллов.

3.2. Напишите названия солей С и D по химической номенклатуре и уравнения реакций [1] и [2].

3.2. Уравнения реакций: [1] $2\text{Al} + 6\text{HCl} = 2\text{AlCl}_3 (\text{C} - \text{хлорид алюминия}) + 3\text{H}_2 \uparrow$;



3.2. За названия солей **C** и **D** по 1 б., за уравнения реакций [1] и [2] по 1 б. $(1+1)*2 = 4$ балла.

3.3. Определите количественный состав смеси металлов (масс. %) а также массовую долю соли **C** (масс. %) в полученном растворе.

3.3. $n(H_2) = 6,72/22,4 = 0,3$ моль. $m(p\text{-ра } HCl) = 136*1,073 = 146$ г; $m(HCl) = 0,15*146 = 21,9$ г; $n(HCl) = 21,9/36,5 = 0,6$ моль. Кислота реагирует полностью.

$n(Al) = 0,2$ моль; $m(Al) = 0,2*27 = 5,4$ г; $m(Cu) = 18 - 5,4 = 12,6$ г.

$\omega(Al) = 5,4*100/18 = 30$ %; $\omega(Cu) = 12,6*100/18 = 70$ %.

$m(p\text{-ра } AlCl_3) = m(p\text{-ра } HCl) + m(Al) - m(H_2) = 146 + 5,4 - 0,3*2 = 150,8$ г; $n(AlCl_3) = n(Al) = 0,2$ моль.

$m(AlCl_3) = n(AlCl_3)*M(AlCl_3) = 0,2*133,5 = 26,7$ г. $\omega(AlCl_3) = 26,7*100/150,8 = 17,71$ %.

(Если не учесть выделившийся водород, то получится $\omega(AlCl_3) = 26,7*100/151,4 = 17,64$ %).

3.3. За количественный состав смеси металлов 4 б., за массовую долю соли **C** 3 б. (если без учета выделившегося водорода, то 2 б.) $4+3 = 7$ баллов.

3.4. Вычислите минимальный объем раствора азотной кислоты ($C_{\text{кислоты}} = 10$ моль/л, плотность раствора равна 1,300 г/мл), необходимый для растворения второго металла, а также массовую долю соли **D** в полученном растворе.

3.4. $n(Cu) = 12,6/63,5 = 0,198 \approx 0,2$ моль; $n(HNO_3) = 4*0,2 = 0,8$ моль;

$V(p\text{-ра } HNO_3) = 0,8/10 = 0,08$ л. $n(Cu(NO_3)_2) = n(Cu) = 0,2$ моль; $m(Cu(NO_3)_2) = 0,2*187,5 = 37,5$ г.

$m(p\text{-ра после реакции}) = 80*1,3 + 12,6 - 0,4*46 = 98,2$ г. $\omega(Cu(NO_3)_2) = 37,5*100/98,2 = 38,19$ %

(Если не учесть выделившийся NO_2 , то получится $\omega(Cu(NO_3)_2) = 37,5*100/116,6 = 32,16$ %).

3.4. За объем раствора азотной кислоты 3 б., за массовую долю соли **D** 2 б. (если без учета выделившегося диоксида азота, то 0 б.) $3+2 = 5$ баллов.

Допустим, у Вас нет соляной и концентрированной азотной кислот, а есть в наличии только следующие жидкости: концентрированная серная кислота, разбавленная серная кислота, разбавленная бромоводородная кислота, разбавленная азотная кислота.

3.5. Перечислите названия жидкостей, которые помогут Вам разделить смесь кусочков металлических проводов **A** и **B** при комнатной температуре (один металл прореагирует, а другой – не прореагирует). Аргументируйте свой ответ уравнениями реакций, которые будут происходить при взаимодействии смеси этих кусочков проводов со **всеми** упомянутыми жидкостями при $T_{\text{комн}}$. Приведите названия солей металла **A**, образующихся в этих реакциях. Если какая-то из реакций не идет при $T_{\text{комн}}$, но идет при нагревании, укажите это и напишите уравнение этой реакции.

3.5. Алюминий при комнатной температуре будет растворяться во всех кислотах, кроме концентрированной серной (он ей пассивируется): $2Al + 6HBr = 3H_2 + 2AlBr_3$ (бромид алюминия);

$8Al + 30HNO_{3 \text{ разб.}} = 3NH_4NO_3$ (можно зачесть NO и N_2O) + $9H_2O + 8Al(NO_3)_3$; (нитрат алюминия);

$2Al + 3H_2SO_{4 \text{ разб.}} = 3H_2 + Al_2(SO_4)_3$ (сульфат алюминия). Алюминий с концентрированной серной кислотой реагирует только при нагревании: $8Al + 15H_2SO_{4 \text{ конц.}} = 3H_2S + 12H_2O + 4Al_2(SO_4)_3$.

Медь будет растворяться только в концентрированной серной и разбавленной азотной кислоте:

$Cu + 2H_2SO_{4 \text{ конц.}} = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$; $3Cu + 8HNO_{3 \text{ разб.}} = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$.

Следовательно, при комнатной температуре смесь кусочков металлических проводов алюминия и меди можно разделить с помощью разбавленной бромоводородной и разбавленной серной кислоты (алюминий реагирует, а медь – нет), а также концентрированной серной кислоты (медь реагирует, а алюминий – нет).

3.5. За указания на жидкости, которые помогут разделить смесь, по 1 б. (неверное указание штраф -1 б.), за уравнения реакций по 1 б., за названия солей металла **A** по 1 б.

$1*3+1*6+1*3 = 12$ баллов

Всего

34 балла

ИТОГО

100 баллов