

**ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ ПСПБГМУ ИМ.  
И. П. ПАВЛОВА (2024/2025 УЧЕБНЫЙ ГОД)**

**ЗАДАНИЯ ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОГО ЭТАПА**

**9 класс**

**Задача 1**

Одним из методов получения меди из оксида — это восстановление оксида меди оксидом углерода(II). Для этого пропускали газовую смесь, состоящую из азота, оксида углерода(II) и оксида углерода(IV), над оксидом меди при постоянном давлении  $p$  при температуре 1000 К. Параметры газовой смеси: мольная доля азота — 90 %, оксида углерода(II) и оксида углерода(IV) по 5 %. Константа равновесия процесса восстановления оксида меди, выраженная в мольных долях, составляет 89,5. При этой температуре возможно протекание дополнительной реакции распада оксида углерода(IV) на оксид углерода(II) и кислород. Константа равновесия, выраженная в мольных долях, распада оксида углерода(IV) 0,0028.

Также в таблице пропущено значение теплоты образования оксида меди(II). Помогите учёным определить это значение, если при восстановлении 16 грамм оксида меди выделилось 24,2 кДж тепла.

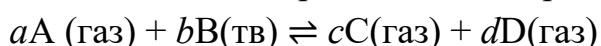
Табл. 1. Значения энтальпии образования веществ

Формула вещества	$\Delta_f H^\circ_{298}$ , кДж/моль
CO	-110,53
CO <sub>2</sub>	-393,51
O <sub>2</sub>	0
CuO	X
Cu	0

**Задания:**

1. Определите изменение энтальпии реакции восстановления оксида меди. Определите тепловой эффект образования оксида меди(II) и выразите это значение в кДж/моль.
2. Рассчитайте мольную долю оксида углерода(IV) без учёта побочной реакции распада оксида углерода(IV).
3. Рассчитайте мольную долю оксида углерода(IV) с учётом побочной реакции распада оксида углерода(IV). На сколько изменилась мольная доля оксида углерода(IV) с учётом побочной реакции?

*Примечание.* Выражение для константы гетерогенного равновесия зависит от уравнения описываемого процесса. В общем виде, константу равновесия  $K_x$ , выраженную через мольные доли, для равновесного процесса



можно записать следующим образом:

$$K_x = \frac{X(C)^c \cdot X(D)^d}{X(A)^a},$$

где  $X(C)$  — мольная доля вещества  $C$  в смеси;  $a$ ,  $c$  и  $d$  — стехиометрические коэффициенты равновесной реакции.

**Решение:**



Определим количество вещества оксида меди(II):

$$n(\text{CuO}) = 16/80 = 0,2 \text{ моль}$$

Тогда тепловой эффект восстановления оксида меди(II) до металлической меди:

$$\Delta H_{298}^\circ = -24,2 / 0,2 = -121 \text{ кДж/моль}$$

Минус в формуле выше обусловлен тем, что:

$$Q = -\Delta H$$

Составим уравнение для расчёта теплоты образования оксида меди(II):

$$-121 = (0 + (-393,51)) - (x + (-110,53))$$

$$-121 = -393,51 - x + 110,53$$

$$x = -162 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f H_{298}^\circ (\text{CuO}) = -162 \text{ кДж/моль}$$

2. Выражение для константы равновесия восстановления оксида меди:

$$K_x = \frac{x(\text{CO}_2)}{x(\text{CO})}$$

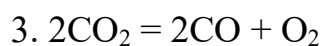
$$89,5 = (0,05 + x) / (0,05 - x)$$

$$x = 0,049$$

Азот не вступает в эти химические превращения, поэтому его мольная доля остаётся неизменной.

$$x(\text{CO}_2) = 0,099 \text{ или } 9,9 \%$$

$$x(\text{CO}) = 0,001 \text{ или } 0,1 \%$$



Выражение для константы равновесия распада  $\text{CO}_2$ :

$$K_x = \frac{x(\text{CO})^2 x(\text{O}_2)}{x(\text{CO}_2)^2}$$

$$0,0028 = (0,001 + 2x)^2 \cdot x / (0,099 - 2x)^2$$

$$x = 0,015$$

$$x(\text{CO}) = 0,031 \text{ или } 3,1 \%$$

$$x(\text{O}_2) = 0,015 \text{ или } 1,5 \%$$

$$x(\text{CO}_2) = 0,069 \text{ или } 6,9 \%$$

Подставим эти значения в уравнение константы равновесия для восстановления оксида меди:

$$89,5 = (0,069 + x) / (0,031 - x)$$

$$x = 0,03$$

$$x(\text{CO}_2) = 0,099 \text{ или } 9,9 \%$$

$$x(\text{CO}) = 0,001 \text{ или } 0,1 \%$$

Мольная доля оксида углерода(IV):

$$x(\text{CO}_2) = \frac{0,099p}{0,9p + 0,099p + 0,001p + 0,015p} \cdot 100\% = 9,75\%$$

Полученное значение отличается от ответа в п. 2 на 0,15 %.

### Разбалловка:

1. Определение изменения энтальпии — 5 баллов, определение теплового эффекта — 10 баллов.
2. Расчёт из п. 2 — 5 баллов.
3. Расчёт из п. 3 — 5 баллов.

### Задача 2

Каждый школьник знает, чтобы определить, будет ли металл растворяться в кислотах-неокислителях, надо воспользоваться электрохимическим рядом напряжений металлов, однако этот ряд можно использовать только для прогнозирования реакции взаимодействия между кислотой и металлом. А что насчёт других условий? Что, если это щелочная среда, или pH среды ближе к нейтральной? Будет ли протекать реакция и в каком направлении? Для ответа на этот вопрос была разработана диаграмма Пурбе, которая отображает зависимость величины восстановительного потенциала той или иной формы химического элемента от pH. В качестве примера на Рисунке 1 представлена диаграмма Пурбе для цинка.

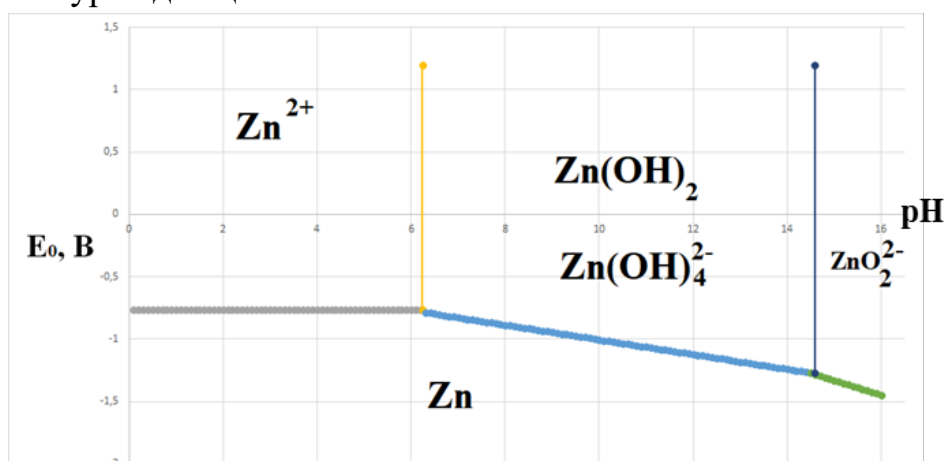


Рис. 1. Диаграмма Пурбе для цинка.

Как мы видим, цинк существует в виде металла только при отрицательных потенциалах, это свидетельствует о его восстановительных свойствах. Чем ниже значение потенциала окислительно-восстановительной пары, тем сильнее выражены восстановительные свойства, слабее окислительные

свойства этой пары и наоборот. В кислой среде цинк существует в виде ионов  $Zn^{2+}$ . Для перевода из  $Zn^0$  в  $Zn^{2+}$  достаточно подействовать слабым окислителем, и реакция идёт. При увеличении рН происходит осаждение гидроксида цинка, который потом растворяется с образованием комплексного соединения. Однако в сильнощелочной среде, например, в расплаве гидроксида натрия, цинк существует в виде цинката. Таким образом, используя эту диаграмму, мы можем судить об устойчивости тех или иных форм химического элемента в зависимости от двух факторов условий среды. В одной старой лаборатории нашли диаграмму Пурбе для железа, однако надписи всех форм выцвели (Рис. 2).

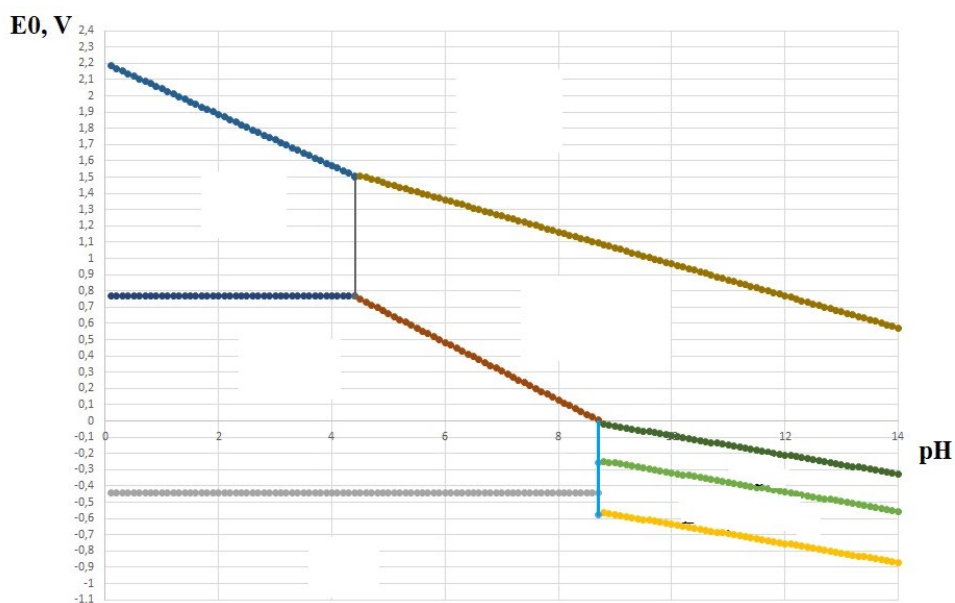


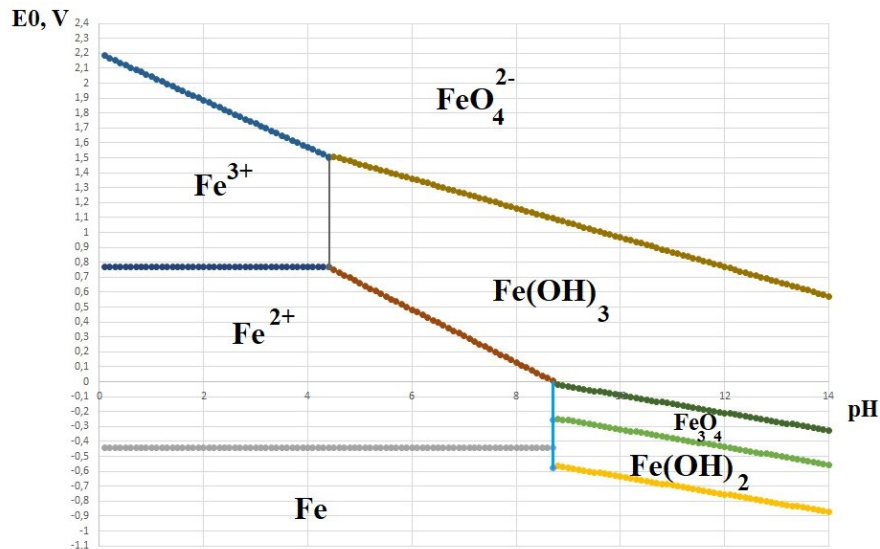
Рис. 2. Диаграмма Пурбе для железа.

### Задания:

1. Восстановите диаграмму, если пропавшие надписи:  $Fe$ ,  $FeO_4^{2-}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $Fe(OH)_2$ ,  $Fe(OH)_3$ ,  $Fe^{2+}$ . Поясните свой ответ с помощью знаний о химической активности соединений железа, приведите полуреакции окислительно-восстановительных процессов.
2. Определите, граничат ли области  $Fe^{2+}$  и  $Fe(OH)_3$ ,  $Fe^{2+}$  и  $FeO_4^{2-}$ ? Определите продукт реакции между железной пластинкой и раствором нитрата натрия с  $pH = 10$  (примите, что  $E^0 (NO_3^-/NH_3) = 0,12$  В). Напишите полуреакции, которые будут протекать в этой системе, и краткое ионное уравнение окислительно-восстановительной реакции.

### Решение:

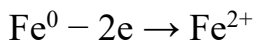
1. Восстановленная диаграмма:



При низких потенциалах железо присутствует в виде простого вещества.

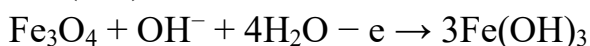
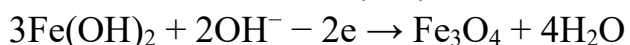
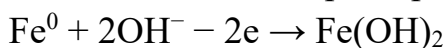
На самом верху должны присутствовать ионы с наибольшей степенью окисления, так как это сильные окислители —  $\text{FeO}_4^{2-}$ .

При действии слабых окислителей железо переходит в двухвалентное состояние:

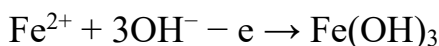


Выше будет находиться ион  $\text{Fe}^{3+}$ . Правее будет располагаться  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , так как при подщелачивании в отсутствие сильных окислителей  $\text{Fe}^{3+}$  осаждается в виде  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Но в щелочной среде железо способно окисляться до  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в зависимости от характера окислителя.



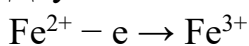
Двухвалентное железо способно осаждаться и одновременно окисляться в щелочной среде:



Но в щелочной среде без окислителя  $\text{Fe}^{2+}$  переходит в  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ :



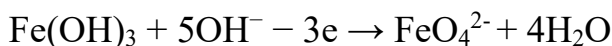
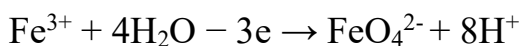
Двухвалентное железо способно окисляться также в кислой среде:



Трёхвалентное железо в зависимости от pH способно существовать в зависимости от pH в виде иона  $\text{Fe}^{3+}$  так и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ :

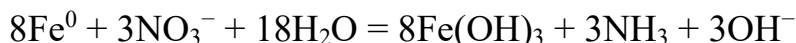
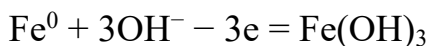
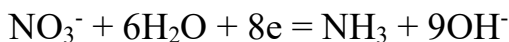


При действии более сильного окислителя трёхвалентное железо переходит в феррат-ион  $\text{FeO}_4^{2-}$ :



2.  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  граничат друг с другом;  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{FeO}_4^{2-}$  не граничат друг с другом.

Так как окислительно-восстановительный потенциал пары  $\text{NO}_3^-/\text{NH}_3$  равен 0,12 В, то согласно диаграмме Пурбе для системы железо-вода, продуктом будет  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Уравнение полуреакций будут:



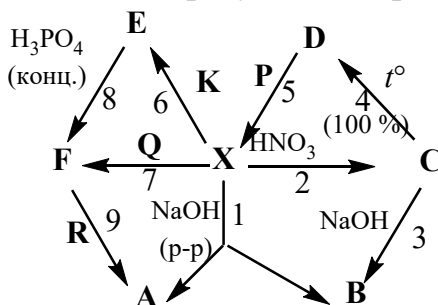
**Разбалловка:**

1. Указание диаграммы — 10 баллов, пояснение ответа — 5 баллов, написание полуреакций — 5 баллов.

2. Решение п. 2 — 5 баллов.

**Задача 3**

На рисунке изображены зашифрованные схемы реакций с участием соединений некоторого элемента, образующего простое вещество **X**.



Известно, что в реакции 2, помимо вещества **C**, образуется вода и бурый газ с резким запахом. Массовая доля кислорода в веществе **C** равна 27,3 %, а в веществе **D** — 24,0 %. Вещество **P** — это бесцветный ядовитый газ без запаха с плотностью 1,0 по азоту.

Реакция 8 — это удобный лабораторный способ получения газообразного вещества **F**. Чтобы успешно провести эту реакцию, нужно использовать твёрдое вещество **E** и концентрированную ортофосфорную кислоту. В бинарном веществе **F** массовая доля одного из элементов примерно в 127 раз больше, чем массовая доля второго. Вещество **R** — это кислая соль, которая применяется в кулинарии; водный раствор этого вещества используют для оказания первой помощи при кислотных ожогах. В реакциях 5 и 9 выделяется один и тот же побочный продукт — бесцветный неядовитый газ без запаха.

**Задания:**

1. Определите вещества **X**, **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **K**, **P**, **Q** и **R**.

2. Запишите уравнения реакций, представленных на схеме.
3. При взаимодействии веществ **F** и **C** в водном растворе также образуется вещество **X**. Запишите уравнение этой реакции.
4. Раствор, содержащий вещества **X** и **E**, хорошо известен всем юным медикам и химикам. Для чего используется этот раствор?

**Решение:**

Обратим внимание на «странное» соотношение массовых долей элементов в бинарном веществе **F**: оно возможно, если один элемент, входящий в состав этого вещества, гораздо легче другого. Допустим, что один из элементов в составе вещества **F** — это водород с  $A_r = 1$ , тогда для второго элемента  $A_r \approx 127$ ; этот элемент — иод. Иод образует простое вещество состава  $I_2$  (**X**). В этом случае **Q** — это водород  $H_2$ .

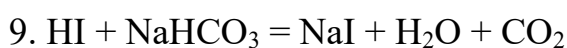
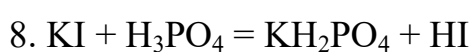
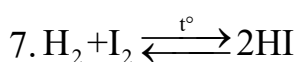
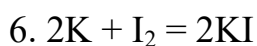
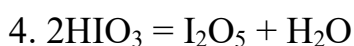
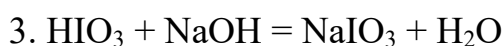
Газ **P**, как следует из условия, имеет молярную массу 28 г/моль; среди газов с такой молярной массой всем перечисленным условиям удовлетворяет  $CO$  (*угарный газ*). При поражении кожи концентрированными кислотами используют водный раствор гидрокарбоната натрия  $NaHCO_3$ , а в кулинарии это вещество (*пищевая сода*) используется как разрыхлитель для теста (то есть вещество **R** —  $NaHCO_3$ ). При реакции  $NaHCO_3$  с сильной кислотой **HI** (реакция 9) должен выделяться  $CO_2$  (*углекислый газ*); это в самом деле бесцветный неядовитый газ без запаха. Бурый газ, выделяющийся при реакции  $I_2$  с  $HNO_3$  (реакция 2) — это, очевидно,  $NO_2$  (диоксид азота).

Теперь можно расшифровать оставшиеся вещества и написать уравнения реакций.

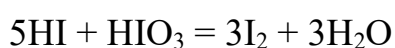
1. Зашифрованные вещества:

**X** —  $I_2$ ; **A** —  $NaI$ ; **B** —  $NaIO_3$ ; **C** —  $HIO_3$ ; **D** —  $I_2O_5$ ; **E** —  $KI$ ; **F** —  $HI$ ; **K** —  $K$ ; **P** —  $CO$ ; **Q** —  $H_2$ ; **R** —  $NaHCO_3$ .

2. Уравнения реакций, приведённые на схеме:



3. Взаимодействие **HI** и **HIO<sub>3</sub>** в водном растворе происходит по реакции:



4. Водно-спиртовой раствор иода с добавкой иодида калия, как хорошо известно всем юным медикам и химикам, используется в качестве антисептика.

**Разбалловка:**

1. Каждое правильное определённое вещество **X**, **A–F**, **K**, **P**, **Q**, **R** — 1 балл (всего 11 баллов).
2. Каждая правильно уравненная реакция 1–9 — 1 балл (всего 9 баллов).
3. Решение п. 4 — 3 балла.
4. Решение п. 4 — 2 балла.

**Задача 4**

Металл **X** может растворяться при нагревании в концентрированной селеновой кислоте, при этом образуется соль, содержащая 28,8 % селена и 23,3 % кислорода по массе.

**Задания:**

1. Определите металл **X**, ответ подтвердите расчётом.
2. Напишите уравнение соответствующей реакции и назовите образующуюся соль.
3. Проанализируйте взаимодействие металла **X** со фтором при различных температурах.

Напишите соответствующее(-ие) уравнение(-я) реакций.

Для ряда изделий из металла **X** используется метрическая система проб. Значение пробы можно рассматривать как количество массовых частей основного металла **X** на 1000 массовых частей сплава.

4. Определите массовую долю металла **X** в изделии, содержащем 2,47 г **X**, 0,80 г серебра, 0,95 г меди. Какая проба будет соответствовать данному сплаву?
5. Вычислите массу изделия 375-й пробы, которое может быть изготовлено из вышеуказанного сплава.
6. Предложите химический метод выделения чистых металлов из изделия 375 пробы. Ваш ответ поясните уравнениями реакций.

**Решение:**

1. Заметим, что ещё  $100 - 28,8 - 23,3 = 47,9$  % приходится на металл **X**. Принимая, что формула соли имеет вид  $X_aSe_bO_c$ , найдём отношение индексов элементов:

$$a:b:c = 47,9 / M(X):28,8 / 79:23,3 / 16 = 47,9 / M(X):0,365:1,456 = 131,2 / M(X):1:4 = 131,2n / M(X):n:4n$$

Учитывая, что индекс должен быть целым числом  $131,2n / M(X) = k$ :

$$M(X) = 131,2n / k$$

$n / k$	1	2	3
---------	---	---	---

1	131,2	65,6	43,7
2	262,4	131,2	87,5
<b>3</b>	393,6	<b>196,8</b>	131,2

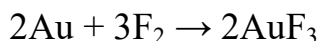
Путём перебора натуральных значений  $n$  и  $k$ , получим единственный рациональный вариант, что металл **X** — золото Au.

2. Образующаяся соль — селенат золота(III)  $\text{Au}_2(\text{SeO}_4)_3$ :



Принимаются также варианты  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{SeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

3. При низких температурах взаимодействие золота с фтором не идёт, при нагревании до 300–400 °С образуется трифторид золота:



При более высоких температурах фторид золота(III) разлагается.

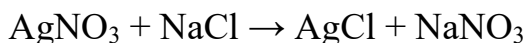
4.  $w(\text{Au}) = 2,47 / (2,47 + 0,80 + 0,95) = 0,585$  (58,5 %) соответствует 585-й пробе.

5. Массу изделия 375-й пробы будет определять количество золота, содержащегося в предыдущем изделии (2,47 г):  $2,47 \cdot 100 / 37,5 = 6,59$  г.

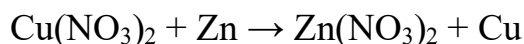
6. Золото можно выделить, обработав сплав концентрированной азотной кислотой:



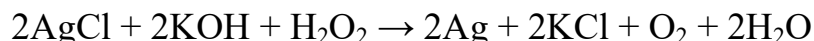
Далее, с использованием различной растворимости солей серебра и меди серебро можно осадить в виде хлорида:



а из раствора восстановить медь с помощью более активного металла:



Серебро в свою очередь несложно восстановить из хлорида серебра с помощью щелочного раствора перекиси водорода:



### **Разбалловка:**

1. Определение металла **X**, подтверждённое расчётом, — 4 балла.
2. Уравнение реакции — 3 балла, название соли — 1 балл (всего 4 балла).
3. Анализ взаимодействия золота с фтором при различных температурах — 3 балла, уравнение реакции — 1 балл (всего 4 балла).
4. Расчёт массовой доли золота — 2 балла, соответствие пробе — 2 балла (всего 4 балла).
5. Расчёт массы изделия — 5 баллов.
6. Выделение одного металла, подтверждённое уравнениями реакций, — 2 балла (всего 4 балла).