

**Межрегиональная предметная олимпиада Казанского федерального университета
по предмету «Химия» Очный тур
2018-2019 учебный год**

9 класс

I. Химия картины Ван Гога (20 баллов)

«Куса, разрешите спросить вас как художник художника... Вы рисовать умеете?»



«Двенадцать стульев», И. Ильф, Е. Петров

История неорганической химии подарила искусству множество красивых неорганических пигментов, которые использовались художниками при написании картин. Для картины «Пшеничное поле с кипарисом» Винсент Ван Гог использовал неорганические пигменты **А**, **Б**, **В**, **Г**, **Д**.

Пигмент **А** представляет собой сульфид металла, который при прокаливании в кислороде при температуре 500 °С окисляется без образования твердого остатка, однако охлаждение полученной газовой смеси, состоящей из двух веществ, приводит к конденсации тяжелой жидкости с металлическим блеском (вещество **А₁**), оставшийся газ **А₂** с плотностью по водороду 32 полностью поглощается едким натром.

Пигмент **Б** – оксид металла, который можно получить из белого сульфида **Б₁** нагреванием в кислороде. **Б** при растворении в соляной кислоте дает бесцветный раствор **Б₂**, который с щелочью дает белый осадок **Б₃**, растворимый в избытке щелочи и в аммиаке. Металл, содержащийся в этих соединениях, расположен с металлом **А₁** в одной подгруппе.

В – оксид переходного металла с содержанием кислорода 31,58%. При его сплавлении с хлоратом калия и гидроксидом калия образуется вещество **В₁**. Желтый раствор вещества **В₁** с нитратом свинца дает осадок вещества **Г**.

Пигмент **Д** был открыт французским химиком Теннаром как продукт нагревания черного оксида **Д₁** с оксидом алюминия и потому называется обычно теннаровой синью. **Д** имеет структуру шпинели (общая формула – $X^{+2}Y^{+3}_2O_4$). При растворении **Д** в азотной кислоте образуется розовый раствор, который дает синий осадок вещества **Д₂** с избытком щелочи, прокалывание которого без доступа воздуха дает **Д₁**, а на воздухе – оксид **Д₃**, который также имеет структуру шпинели и не содержит алюминия. Из одинаковых навесок **Д₂** можно получить 13,1 г **Д₁** или 14,0 г **Д₃**.

?1. *Определите вещества **А**, **Б**, **В**, **Г**, **Д**, **А₁**, **А₂**, **Б₁**, **Б₂**, **Б₃**, **В₁**, **Д₁**, **Д₂**, **Д₃**.*

Начинающий художник решил сделать репродукцию картины великого художника, максимально близкую к оригиналу по химическому составу. Для этого он решил также использовать пигменты **А**, **Б**, **В**, **Г**, **Д**.

?2. *Помогите начинающему художнику и подскажите, какие краски лучше использовать для перечисленных в таблице областей картины. Для этого заполните пропуски в таблице (каждый пропуск – один пигмент!).*

	область картины	пигмент или смесь пигментов
1	облака	...
2	голубое небо	смесь ... и ...
3	желто-зеленые кусты	смесь ..., ... и ...
4	темно-зеленые кипарисы	...
5	соломенно-желтая пшеница	смесь ... и ...
6	красные маки	...

II. Фиолетовый окислитель (20 баллов)

Водный раствор вещества **A** фиолетового цвета может взаимодействовать с сульфитом натрия, причем, в зависимости от условий получаются разные продукты. При проведении реакции в среде серной кислоты получается неокрашенный раствор, содержащий вещество **B**, в нейтральной среде образуется бурый осадок вещества **C**, а в присутствии гидроксида калия получающийся раствор окрашен в зеленый цвет из-за наличия вещества **D**.

При взаимодействии вещества **C** с концентрированной кипящей серной кислотой может быть получено вещество **B**, а при спекании **C** со смесью нитрата калия и гидроксида калия образуется вещество **D**.

Простое вещество **E** при взаимодействии с концентрированной серной кислотой дает вещество **B**, а при окислении кислородом при нагревании – **C**. Растворение **E** в разбавленной азотной кислоте приводит к образованию вещества **F**, при нагревании которого получается вещество **C**.

?1. Определите вещества **A–F** (формулы и названия), если дополнительно известно, что в состав **A** входит элемент, который окрашивает пламя горелки в фиолетовый цвет, а все упомянутые процессы являются окислительно-восстановительными.

?2. Приведите уравнения реакций (9 шт.), не забыв расставить коэффициенты.

В лаборатории растворы вещества **A** хранят в плотно закрытых бутылках из темного стекла, нарушение этих условий приводит к образованию бурого осадка **C**.

?3. Объясните, почему отсутствие герметичности или наличие освещения отрицательно влияют на стабильность растворов **A**. Ответ подтвердите уравнениями реакций.

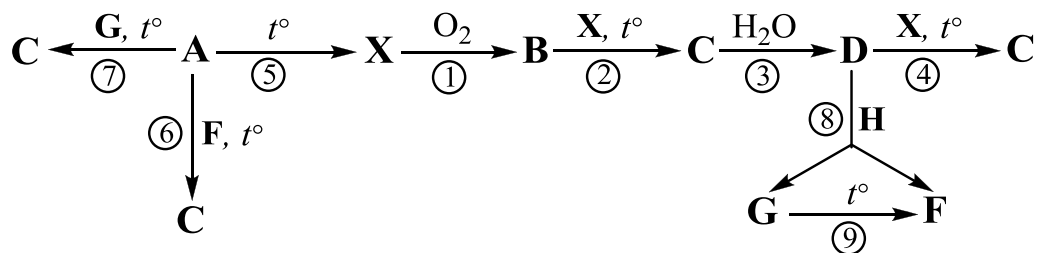
?4. В какой форме и в качестве чего используется вещество **A** в медицине?

III. Щелочной металл (20 баллов)

При окислении щелочного металла **X** кислородом вместо оксида **C** образуется соединение **B** светло-желтого цвета (**реакция 1**). Для получения оксида **C** используют косвенные методы. Он получается при нагревании **B** с щелочным металлом **X** (**реакция 2**). При взаимодействии **C** с водой образуется соединение **D** (**реакция 3**), нагревание которого с **X** также служит способом получения **C** (**реакция 4**).

Чистый щелочной металл **X** можно получить термическим разложением бинарной азотсодержащей соли **A**, в которой массовая доля азота равна 64,64 % (**реакция 5**). Эта же соль при нагревании с солью **F** (**реакция 6**) или **G** (**реакция 7**) дает оксид **C**. Соли **F** и **G**, имеющие одинаковый качественный состав, образуются при пропускании бурого газа **H** с плотностью по воздуху 1,59 в раствор **D** (**реакция 8**). Кроме того, **G** при нагревании образует **F** и газ с плотностью по воздуху 1,10 (**реакция 9**), при этом масса твердой фазы уменьшается на 18,83%.

Все упомянутые превращения описаны на следующей схеме.



?1. Определите щелочной металл **X**, формулы соединений **A–H**. Состав соединений **A** и **H** подтвердите расчетом.

- ?2. Напишите уравнения **реакций 1–9**, если дополнительно известно, что в реакциях 5, 6 и 7 образуется один и тот же газ.
- ?3. Приведите структурные формулы анионов солей **A** и **F**. Какую геометрическую форму имеет каждый из анионов – линейную или угловую?
- ?4. Напишите уравнения реакций взаимодействия **B** с угарным газом, углекислым газом, водой.

IV. Основной карбонат (20 баллов)

Хорошо известен основной карбонат меди(II), общую формулу которого можно записать как $x\text{CuCO}_3 \cdot y\text{Cu}(\text{OH})_2$, где x и y – некоторые числа, зависящие от методики синтеза. Одним из способов синтеза этого вещества является взаимодействие раствора медного купороса с раствором гидрокарбоната натрия. Получающийся при этом осадок отделяют фильтрованием и промывают на фильтре, а затем сушат.

- ?1. Состав какого минерала можно описать приведенной выше формулой?
- ?2. Приведите упомянутое уравнение синтеза основного карбоната меди(II). Для простоты примите x и y равными единице. Дополнительно известно, что в процессе синтеза наблюдается выделение газа.

Лаборант Н. получил при синтезе 100 г влажного осадка основного карбоната меди(II) и высушил его при температуре 100 °С, при этом потеря массы составила 8,0%. В следующий раз он получил новую порцию осадка такой же массы, но решил ускорить процесс сушки (воспользовался тем фактом, что с ростом температуры скорости химических реакций возрастают) и увеличил температуру сушки до 200 °С. Однако вместо ожидаемого гидроксокарбоната он получил 63,7 г твердого бинарного вещества **X**.

- ?3. Как лаборант Н. понял, что во втором случае он не получил желаемого продукта? Приведите формулу **X** и уравнение термического разложения осадка. При написании уравнения для простоты примите x и y равными единице.
- ?4. Определите состав осадка, полученного лаборантом Н. Найдите соотношение x и y , ответ подтвердите расчетом. Считайте, что состав влажного осадка был абсолютно одинаковым в обоих синтезах.

Лаборант Н. получил задание определить количественный состав старого образца основного карбоната меди(II) и решил воспользоваться методом йодометрического титрования. Для этого он в отдельных колбах растворил четыре навески (по 0,200 г каждая) образца в разбавленной соляной кислоте. К полученным растворам лаборант Н. добавил избыток твердого йодида калия, а выделившийся йод оттитровал раствором тиосульфата натрия, причем на титрование первых двух навесок было потрачено по 18,0 мл 0,103 М раствора титранта.

- ?5. Приведите уравнения реакций (3 шт.), лежащие в основе йодометрического анализа образца. Дополнительно известно, что медь(II) является одноэлектронным окислителем, а тиосульфат натрия реагирует с йодом в отношении 2 к 1.
- ?6. Определите состав образца. Найдите соотношение $x:y$, ответ подтвердите расчетом. Считайте, что выданный лаборанту Н. образец не содержал воды.

Оставшиеся две колбы с выделившимся йодом лаборант Н. оттитровал после обеденного перерыва, однако при этом на титрование было потрачено по 25,0 мл титранта.

- ?7. Объясните, почему после перерыва на обед лаборант Н. израсходовал большее количество тиосульфата натрия, чем до обеда. Ответ обоснуйте уравнением реакции.

V. Чистое железо (20 баллов)

«– Не алюминь, товарищ прапорщик, а алюминий.
– Да-да! Алюминий! А особо умные будут грузить чугуний!»

Железо в промышленности получают восстановлением его оксидов коксом. Таким образом получают сталь, чугун и другие фазы, содержащие небольшие количества углерода в кристаллической решетке железа.

Одна из модификаций твердого раствора углерода в железе – аустенит – стабильна только при содержании углерода меньше 1,75 % (по массе). Содержание углерода снижают пропусканием кислорода над расплавом аустенита.

- ?1. Напишите уравнения реакций взаимодействия любого из оксидов железа с углем, а также уравнение реакции, объясняющее снижение содержания углерода.
- ?2. Определите соотношение количества железа и углерода в аустените с максимальным содержанием углерода.

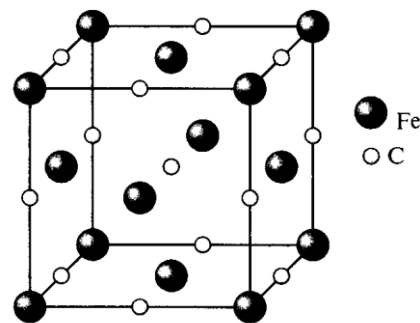


Рис. 1

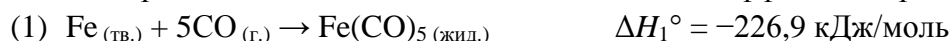
На Рис. 1 изображена элементарная ячейка железа, на которой белыми кругами изображены позиции, которые может занимать углерод в аустените. Атомы железа в решетке аустенита принадлежат одновременно нескольким ячейкам, поскольку располагаются в вершинах и на гранях. Например, атом, расположенный на грани, принадлежит сразу двум соседним ячейкам, поэтому данной ячейке принадлежит только половина этого атома.

- ?3. Определите число атомов железа в элементарной ячейке. Каково массовое содержание углерода в образце аустенита, если в среднем на шесть элементарных ячеек приходится 1 атом С?

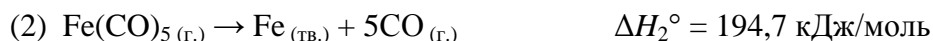
Более богатое углеродом железо (до 6% С по массе) представляет собой чугун. Он имеет сложную структуру и из-за большого содержания углерода может быть представлен совокупностью трёх фаз: твердый раствор углерода в железе, соединение **A** (масса углерода в нем в 14 раз меньше массы железа) и темно-серое вещество **B**, которое состоит из плоских слоев, в которых каждый атом связан с тремя соседними.

- ?4. О каких веществах **A** и **B** идет речь? Дайте этим веществам названия.

Наиболее чистое железо получают разложением карбонила железа, имеющего формулу $\text{Fe}(\text{CO})_5$. При нормальных условиях это жидкость, которую получают реакцией загрязненного железа с угарным газом при большом давлении. Известен тепловой эффект этой реакции.



Затем жидкий карбонил испаряют и нагревают выше 200°C . При этом газообразный карбонил разлагается согласно термохимическому уравнению реакции:



- ?5. Определите энтальпию испарения карбонила железа.
- ?6. Определите энергию связи металл–СО в карбониле железа, если энтальпия возгонки железа равна 364 кДж/моль. Считайте, что энергия связи одинакова для всех связей связей Fe–СО и равна энтальпии разрыва связи с образованием газообразных частиц.
- ?7. Правило Сиджвика гласит, что для 3d-металлов наиболее устойчивы комплексы, в которых вокруг центрального атома расположено 18 электронов. Про такие комплексы говорят, что они подчиняются правилу 18 электронов. Подчиняется ли ему карбонил железа?

**Межрегиональная предметная олимпиада Казанского федерального университета
по предмету «Химия»
Очный тур (решения и разбалловка)
2018-2019 учебный год**

9 класс

I. Химия картины Ван Гога.

1. **A** – сульфид металла, при окислении которого получается металл **A₁** и газ **A₂**. Молярная масса **A₂** равна $32 \cdot 2 = 64$ г/моль – это сернистый газ. **A₁** – жидкий металл, ртуть. Тогда **A** – сульфид ртути, HgS.

В одной подгруппе с ртутью находятся цинк и кадмий. Сульфид кадмия имеет ярко-желтую окраску, тогда белый сульфид **B₁** – сульфид цинка ZnS. Тогда **B** – оксид цинка ZnO, **B₂** – хлорид цинка ZnCl₂, **B₃** – гидроксид цинка Zn(OH)₂.

Формулу **B** запишем как M₂O_x. Тогда молярная масса оксида равна $16x : 0,3158 = 2M + 16x$. Отсюда получается $M = 17,33x$. Единственная подходящая пара M, x – это $x = 3, M = 52$ – хром +3. Тогда **B** – Cr₂O₃. При окислении оксида хрома хлоратом калия в щелочных условиях образуется хромат калия желтого цвета, который осаждается из раствора ионами свинца(II). То есть, **B₁** – K₂CrO₄, **Г** – PbCrO₄.

Металл в оксиде **D₁** имеет, судя по общей формуле шпинелей, степень окисления +2. Ионы этого металла в растворе имеют розовую окраску, осадок гидроксида – синюю. Этим металлом может быть только кобальт. Тогда **D₃** со структурой шпинели – смешанный оксид кобальта. Проверим это предположение. 13,1 г CoO образуются из $13,1 : 74,93 = 0,175$ моль Co(OH)₂. Из такого количества гидроксида кобальта получится $0,175 : 3 = 0,0583$ моль Co₃O₄, или $0,0583 \cdot 240,79 = 14,0$ г, что в точности соответствует условию. Значит, **D** – CoAl₂O₄, **D₁** – CoO, **D₂** – Co(OH)₂, **D₃** – Co₃O₄.

Итого: **A** – HgS, **A₁** – Hg, **A₂** – SO₂, **B** – ZnO, **B₁** – ZnS, **B₂** – ZnCl₂, **B₃** – Zn(OH)₂, **B** – Cr₂O₃, **B₁** – K₂CrO₄, **Г** – PbCrO₄, **D** – CoAl₂O₄, **D₁** – CoO, **D₂** – Co(OH)₂, **D₃** – Co₃O₄.

2. Киноварь (**A**) – красный краситель, оксид цинка (**B**) – белый, оксид хрома (**B**) – зеленый, хромат свинца (**Г**) – желтый, алюминат кобальта (**D**), как сказано в условии – это синь.

Тогда несложно составить верное соответствие смесей и пигментов для соответствующих участков картины.

	область картины	пигмент или смесь пигментов
1	облака	ZnO (B)
2	голубое небо	смесь CoAl₂O₄ (D) и ZnO (B)
3	желто-зеленые кусты	смесь Cr₂O₃ (B) , PbCrO₄ (Г) и ZnO (B)
4	темно-зеленые кипарисы	Cr₂O₃ (B)
5	соломенно-желтая пшеница	смесь PbCrO₄ (Г) и ZnO (B)
6	красные маки	HgS (A)

Разбалловка:

1. Определение веществ *A, Б, В, Г, Д, А₁, А₂, Б₁, Б₂, Б₃, В₁, Д₁, Д₂, Д₃* – 14 баллов (по 1 баллу за вещество).
2. Ответ на второй вопрос – 6 баллов (по 1 баллу за каждую верную строчку в таблице).

ИТОГО: 20 баллов**II. Задача про фиолетовый окислитель.**

1. Исходя из условия задачи, **A** является окислителем во всех трех средах (кислой, нейтральной и щелочной) и имеет фиолетовый цвет. Значит, **A** – перманганат калия (на катион указывает цвет пламени горелки). Тогда формулы и названия веществ следующие:

A – KMnO_4 , перманганат калия

B – MnSO_4 , сульфат марганца(II)

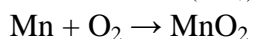
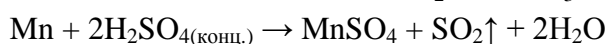
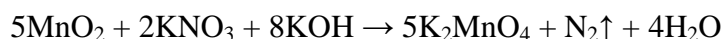
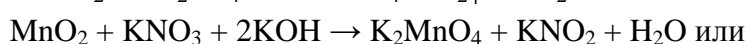
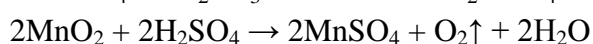
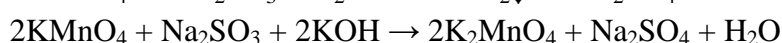
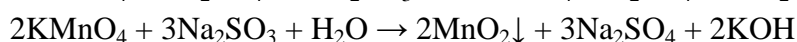
C – MnO_2 , оксид марганца(IV)

D – K_2MnO_4 , манганат калия

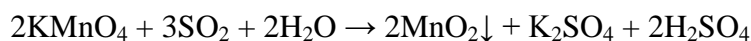
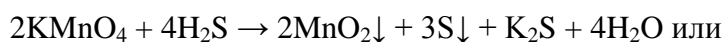
E – Mn , марганец

F – $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, нитрат марганца(II)

2. Уравнения реакций:



3. В воздухе лабораторий присутствуют восстановители (H_2S , SO_2 и др.), которые при отсутствии герметичности будут реагировать с перманганатом калия, например:



На свету перманганат калия разлагается (как в растворе, так и в твердом виде):



4. В медицине применяется разбавленный водный раствор вещества перманганата калия как антисептическое средство при промывании ран и обработке ожогов, а также при промывании желудка.

Разбалловка:

1. Определение веществ *A–F* – 6 баллов (по 1 баллу за вещество (по 0,5 балла за формулу и название)).
2. Уравнения реакций – 9 баллов (по 1 баллу за уравнение с правильными коэффициентами).

3. Ответ на третий вопрос – 3 балла (1 балл за объяснение, по 1 баллу за 2 уравнения реакций (влияние восстановителей и освещения, причем в качестве второй реакции можно засчитывать и $2\text{KMnO}_4 = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2\downarrow + \text{O}_2\uparrow$, но при этом за нее дается 0,5 балла).

4. Ответ на четвертый вопрос – 2 балла.

ИТОГО: 20 баллов

III. Щелочной металл.

1. Начнем определение с бинарной соли **A**. Она состоит из азота и щелочного металла, значит это либо нитрид (с формулой M_3N), либо азид (MN_3). Рассмотрим оба случая.

Если это нитрид, то его молярная масса равна $14 : 0,6464 = 21,66 = 14 + M(\text{M})$. $M(\text{M}) = 7,66$.

Если это азид, то его молярная масса равна $14 \cdot 3 : 0,6464 = 64,98 = 42 + M(\text{M})$. $M(\text{M}) = 22,98$.

Значит, щелочной металл **X** – это натрий, а **A** – азид натрия, NaN_3 .

При взаимодействии натрия с кислородом образуется пероксид натрия, **B** – Na_2O_2 . Оксид **C** – оксид натрия Na_2O . При взаимодействии **C** с водой образуется **D** – гидроксид натрия NaOH .

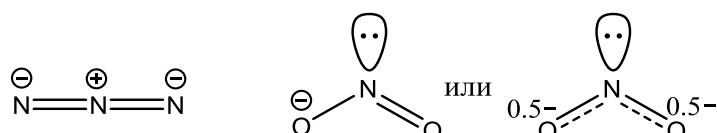
Газ **H** имеет молярную массу $1,59 \cdot 29 = 46,1$ г/моль. Бурый газ с такой молярной массой – это NO_2 . Тогда вещества **F** и **G**, которые образуются при взаимодействии **H** с гидроксидом натрия, это нитрит и нитрат натрия. Нитрат при термическом разложении дает кислород (газ с молярной массой $29 \cdot 1,10 = 31,9$ г/моль) и нитрит натрия, значит, **G** – это NaNO_3 , **F** – это NaNO_2 . Этот вывод подтверждается и расчетом потери массы в этом процессе: $16/85 = 18,8\%$, что совпадает с условием.

Итак, **X** – Na, **A** – NaN_3 , **B** – Na_2O_2 , **C** – Na_2O , **D** – NaOH , **F** – NaNO_2 , **G** – NaNO_3 , **H** – NO_2 .

2. Уравнения реакций:

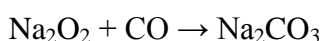
- 1) $2\text{Na} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2$
- 2) $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{Na}_2\text{O}$
- 3) $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH}$
- 4) $2\text{NaOH} + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2$
- 5) $2\text{NaN}_3 \rightarrow 2\text{Na} + 3\text{N}_2$
- 6) $3\text{NaN}_3 + \text{NaNO}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{O} + 5\text{N}_2$
- 7) $5\text{NaN}_3 + 1\text{NaNO}_3 \rightarrow 3\text{Na}_2\text{O} + 8\text{N}_2$
- 8) $2\text{NO}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_2 + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 9) $2\text{NaNO}_3 \rightarrow 2\text{NaNO}_2 + \text{O}_2$

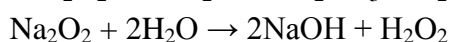
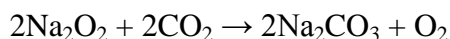
3. Структурные формулы азид-иона и нитрит-иона: (указание неподелённой электронной пары не обязательно)



Азид-ион имеет линейную форму. Нитрит-ион из-за присутствия неподеленной электронной пары имеет форму треугольника.

4. Уравнения реакций:





Разбалловка:

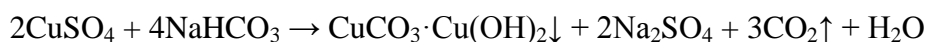
1. Ответ на первый вопрос – 9 баллов (за определение металла X – 2 балла, определение формул веществ A, B, C, D, F, G, H – по 1 баллу).
2. Уравнения реакций – 4,5 балла (по 0,5 балла за уравнение с правильными коэффициентами).
3. Ответ на третий вопрос – 5 баллов (2 структурные формулы по 1,5 балла, форма двух анионов – по 1 баллу).
4. Уравнения реакций – 1,5 балла (по 0,5 балла за уравнение с правильными коэффициентами).

ИТОГО: 20 баллов

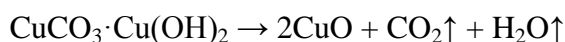
IV. Основные карбонаты.

1. Общей формуле $x\text{CuCO}_3 \cdot y\text{Cu}(\text{OH})_2$ соответствуют два минерала: малахит ($x = 1$ и $y = 1$) и азурит ($x = 2$ и $y = 1$).

2. Уравнение синтеза:



3. Лаборант Н. понял, что не получил желаемого продукта по образованию черного бинарного вещества X – оксида меди(II), CuO. Уравнение реакции термического разложения:



4. В случае сушки при 100 °С происходит удаление воды. Т.к. потеря массы составила 8,0 %, то масса смеси $x\text{CuCO}_3 \cdot y\text{Cu}(\text{OH})_2$ составляет:

$$m(x\text{CuCO}_3 \cdot y\text{Cu}(\text{OH})_2) = 100 \text{ г} \cdot (100\% - 8\%) / 100\% = 92 \text{ г}$$

В результате разложения этой смеси было получено 63,7 г оксида. Используя молярные массы веществ можно составить следующую систему уравнений (обозначив за x и y количества карбоната и гидроксида в смеси):

$$123,55x + 97,56y = 92$$

$$79,54(x + y) = 63,7$$

Можно выразить из второго уравнения y через x :

$$y = 0,801 - x$$

и подставить в первое уравнение:

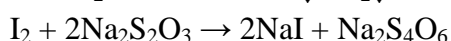
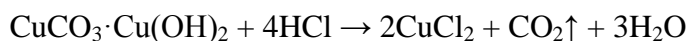
$$123,55x + 97,56(0,801 - x) = 92$$

$$123,55x + 78,15 - 97,56x = 92$$

$$25,99x = 13,85$$

Получается $x = 0,533$ и $y = 0,268$, что соответствует соотношению 2 к 1: $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.

5. Уравнения реакций:



6. Исходя из приведенных выше уравнений на один атом меди(II) при анализе приходится один тиосульфат-ион. Исходя из концентрации и объема титранта, можно найти его количество, а, следовательно, и количество меди(II) в навеске 0,2 г:

$$v(\text{Cu}) = v(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,018 \text{ л} \cdot 0,103 \text{ моль/л} = 0,00185 \text{ моль}$$

Можно составить следующую систему уравнений (обозначив за x и y количества карбоната и гидроксида в смеси):

$$123,55x + 97,56y = 0,2$$

$$x + y = 0,00185$$

Выражая из второго уравнения y и подставляя в первое, получаем:

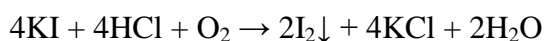
$$123,55x + 97,56(0,00185 - x) = 0,2$$

$$123,55x + 0,1805 - 97,56x = 0,2$$

$$25,99x = 0,0195$$

Получается $x = 0,00075$ и $y = 0,0011$, что приблизительно соответствует соотношению 2 к 3: $2\text{CuCO}_3 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$.

7. Навески основного карбоната были растворены в соляной кислоте, значит, среда в полученных растворах кислая. В кислой среде йодид калия постепенно окисляется кислородом воздуха:



За время обеденного перерыва часть йодида калия окислилась, следовательно, количество йода в оставшихся двух колбах увеличилось, поэтому на титрования пошел больший объем титранта.

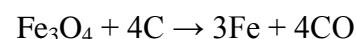
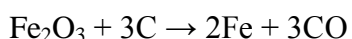
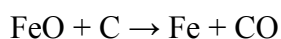
Разбалловка:

1. Ответ на первый вопрос – 1 балл (принимается любой из двух минералов).
2. Уравнение синтеза – 2 балла.
3. Ответ на третий вопрос – 2,5 балла (1 балл за объяснение, 0,5 балла за формулу X и 1 балл за уравнение реакции).
4. Определение состава осадка – 5 баллов (если ответ приведен без расчетов – 1 балл).
5. Уравнения реакций – 3 балла (по 1 баллу за уравнение).
6. Определение состава образца – 5 баллов (если ответ приведен без расчетов – 1 балл).
7. Ответ на седьмой вопрос – 1,5 балла.

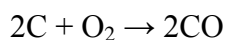
ИТОГО: 20 баллов

V. Чистое железо.

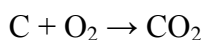
1. Уравнения реакций оксидов с углем:



Содержание угля снижается из-за реакции углерода с кислородом:



или



2. Соотношение найдем из массовых долей.

$$n(\text{Fe}) : n(\text{C}) = \frac{100 - 1,75}{55,85} : \frac{1,75}{12,00} = 12,1$$

3. 6 атомов железа расположены на грани, которые делят атом пополам. 8 атомов расположены в вершинах, причем одновременно принадлежат 8 кубикам, а значит делятся вершиной на 8 частей. Итого число атомов железа составляет $6 \cdot \frac{1}{2} + 8 \cdot \frac{1}{8} = 4$.

В шести элементарных ячейках всего 24 атома железа. Значит, формулу образца можно записать как Fe_{24}C . Найдем массовое содержание углерода из такой формулы.

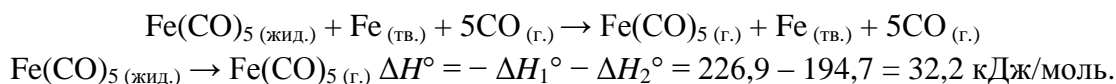
$$w(\text{C}) = \frac{12}{12 + 55,85 \cdot 24} = 0,89 \%$$

4. В веществе **A** на один атом углерода приходится $12 \cdot 14 = 168$ а.е.м. железа. Это соответствует 3 атомам, значит, **A** – карбид железа, цементит Fe_3C .

Вещество **B** – слоистое, в нем каждый атом связан только с тремя другими. Если учесть наличие избытка углерода, то наиболее вероятное вещество-примесь – это углерод. Тогда **B** – это графит, **C**.

5. Испарение описывается уравнением: $\text{Fe}(\text{CO})_5 (\text{жид.}) \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_5 (\text{г.})$

Эта реакция получается, если сложить реакции (1) и (2) с обратным знаком:



6. Сумма энтальпии реакции (2) и энтальпии возгонки железа ($\text{Fe} (\text{тв.}) \rightarrow \text{Fe} (\text{г.})$) равна энтальпии реакции: $\text{Fe}(\text{CO})_5 (\text{г.}) \rightarrow \text{Fe} (\text{г.}) + 5\text{CO} (\text{г.}) \quad \Delta H^\circ = \Delta H_2^\circ + \Delta H_{\text{возг.}}^\circ = 194,7 + 364,0 = 558,7 \text{ кДж/моль}$. В этой реакции разрываются все пять связей металл-СО, значит, энергия одной связи в пять раз меньше.

$$E = \Delta H^\circ : 5 = 558,7 : 5 = 111,7 \text{ кДж/моль}$$

7. Железо имеет степень окисления 0 в карбониле, то есть всего 8 электронов. Кроме того, каждая молекула СО предоставляет электронную пару, то есть еще 10 электронов. Всего 18 электронов. Таким образом, этот карбонил подчиняется правилу 18 электронов.

Разбалловка:

1. Уравнения реакций – 3 балла (по 1,5 балла за уравнение).
2. Определение соотношения количества железа и углерода – 2 балла.
3. Ответ на третий вопрос – 5 баллов (3 балла за определение числа атомов железа, 2 балла за расчет массовой доли углерода).
4. Определение веществ **A** и **B** – 3 балла (по 1 баллу за формулу, по 0,5 балла за название).
5. Расчет энтальпии испарения – 2 балла.
6. Ответ на шестой вопрос – 3 балла (2 балла за расчет энтальпии реакции разрыва 5 связей, 1 балл за расчет энергии связи).
7. Ответ на седьмой вопрос – 2 балла (1 балл за определение количества электронов, 1 балл за подчинение правилу Сиджвика).

ИТОГО: 20 баллов