

Московская олимпиада школьников по химии 2011-2012 учебного года.

Задания.

10 класс.

Задание: Вам выдан раствор, в котором содержится четыре из шести ниже перечисленных катионов: NH_4^+ , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . Используя имеющиеся на столе реактивы и оборудование, определите, какие катионы Вам выданы. Проведите реакции, подтверждающие присутствие каждого из выданных Вам катионов. Опишите ход эксперимента и наблюдаемые Вами явления. Составьте уравнения протекающих реакций в молекулярно-ионной или сокращенной молекулярно-ионной форме. Приведите по два названия выданных Вам реагентов, используемых для обнаружения ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Реактивы: 2M NaOH, 1M H_2SO_4 , 1M HCl, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (конц.), 1M $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, NH_4SCN кристаллический, 1M $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, фенолфталеиновая бумага.

Оборудование: штатив с пробиркой, содержащей анализируемый раствор, и 7-ю чистыми пробирками, пипетка, стакан с дистиллированной водой, водяная баня (1 шт. на 2 – 3 чел.), предметное стекло (1 шт.).

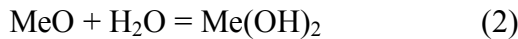
Задача 9-1 (автор Ю.С. Головки)

Бинарными соединениями металла с кислородом могут быть оксиды, пероксиды, надпероксиды и озониды.

Масса полученного раствора равна $998 \cdot 1,049 = 1046,9$ г. Это меньше суммы реагирующих веществ ($998 + 55 = 1055$ г. Разница в массе – выделяющийся газ ($1055 - 1046,9 = 8,1$ г). Следовательно оксид исключается, т. к. при реакции оксида с водой газ не выделяется:

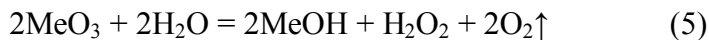
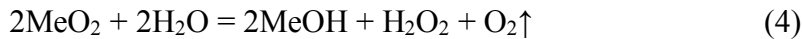
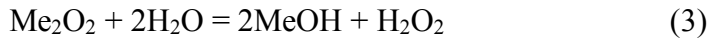


или



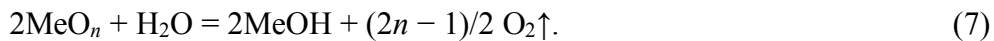
Пероксиды образуют металлы I и II А групп, надпероксиды и озониды – металлы I А группы.

Рассмотрим щелочные металлы:



Образующийся пероксид водорода при кипячении разлагается: $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$ (6).

В общем виде:



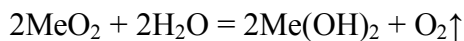
Составим пропорцию:
$$\frac{2(M_{\text{Me}} + 16n)}{55} \text{ ————— } \frac{(2n - 1)32/2 \text{ г кислорода}}{8,1}$$

Решая пропорцию, получаем: $M_{\text{Me}} = 94n - 55$

При $n = 1$ получаем $M_{\text{Me}} = 39$. Это KO или K_2O_2 – пероксид калия

При $n = 2$ получаем $M_{\text{Me}} = 132$. Это CsO_2 – надпероксид цезия.

Рассмотрим пероксиды щелочноземельных металлов:



Составим пропорцию:
$$\frac{2(M_{\text{Me}} + 32)}{55} \text{ ————— } \frac{32 \text{ г кислорода}}{8,1}$$

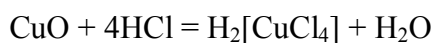
Решая пропорцию получаем: $M_{\text{Me}} = 76,6$ – щелочноземельного металла с такой массой нет.

Система оценивания:

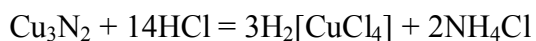
Перечень 4-х возможных соединений металла с кислородом	0,5·4 = 2 балла
Вывод на основании расчетов, что выделяется газ + кол-во газа	2,5
балла	
Вывод об исключении оксида, подтвержденный уравнениями реакции (1 и 2)	0,5+1·2 = 2,5 балла
Уравнения 3, 4, 5 и 6 или одно суммарное уравнение 7	4 балла
Определение K_2O_2 + название	2,5 + 0,5 = 3 балла
Определение CsO_2 + название	2,5 + 0,5 = 3 балла
Исключение пероксидов щелочноземельных металлов	3 балла
ИТОГО:	20
баллов	

Задача 9-2 (автор А.А. Дроздов)

Окраска разбавленного водного раствора обусловлена гидратированными ионами металлов. Голубой цвет раствору придают аквакомплексы ионы меди (II), а розовый – аквакомплексы ионы кобальта (II). В концентрированной соляной кислоте катионы многих металлов образуют устойчивые хлоридные комплексы, имеющие иную окраску, чем акваионы. Так, хлоридные комплексы меди (например, $[CuCl_4]^{2-}$) имеют желто-зеленую окраску, а аналогичные комплексы кобальта (например, $[CoCl_4]^{2-}$) – синюю. При разбавлении водой комплексы разрушаются. В банках могли находиться какие-либо бинарные соединения меди (II) и кобальта, растворимые в кислотах. Например, оксид меди (II) CuO , нитрид меди (II) Cu_3N_2 , оксиды кобальта CoO и Co_3O_4 ¹. Все они имеют черную окраску, а при действии концентрированной соляной кислоты разлагаются:

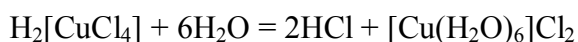


Черный желто-зеленый

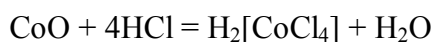


Черный желто-зеленый

При разбавлении:

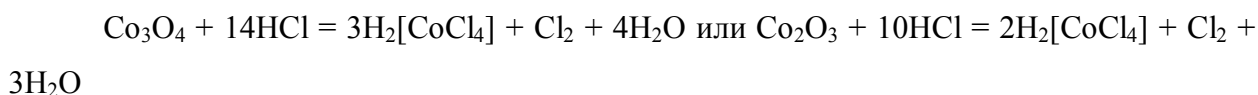


желто-зеленый голубой



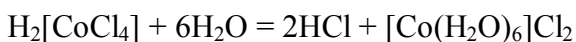
¹ Можно засчитывать Co_2O_3 .

черный синий



черный синий

При разбавлении:



синий розовый

Система оценивания:

Оценивается как правильный любой из четырех вариантов:

SiO и CoO,

SiO и Co₃O₄ (или Co₂O₃),

Si₃N₂ и CoO,

Si₃N₂ и Co₃O₄ (или Co₂O₃).

Система оценивания:

За правильное определение каждого

из катионов металлов (меди, кобальта)

2x2 б = 4 б,

За правильную формулу каждого

из двух соединений в банках

2x4 б = 8 б

За каждое из двух уравнений растворения

исходных веществ в кислоте

2x2 б = 4 б

За верное объяснение причины

изменения окраски при разбавлении водой

2x2б = 4 б

ИТОГО:

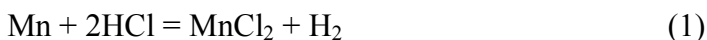
20 б

Задача 9-3 (автор А.А. Дроздов)

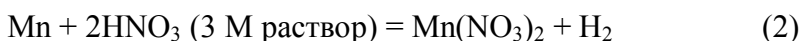
В реакцию вводят либо чистый марганец, либо металл, содержащий примесь меди и железа. Концентрация ионов водорода в растворе соляной кислоты ($C(\text{H}^+) = 3 \text{ M}$) больше, чем в растворе серной кислоты ($C(\text{H}^+) = 2 \text{ M}$). Более энергично металл будет растворяться в соляной кислоте из-за большей концентрации ионов водорода и частичного образования в растворе хлоридных комплексов. Бесцветный горючий газ, взрывающийся при поднесении спички с хлопком – это водород. Он выделяется у Буратино, Мальвины и Кота Базилио. Бурное выделение водорода у Буратино и Кота

говорит об использовании ими соляной кислоты, в то время как Мальвина работала с серной кислотой. Итак, обратимся к журналам персонажей.

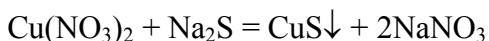
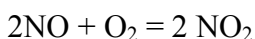
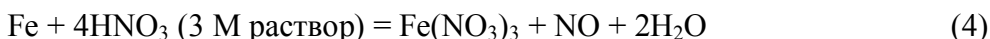
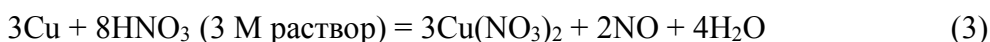
Буратино. Реакция с соляной кислотой, растворение без остатка свидетельствует об отсутствии меди (нерастворимой в соляной кислоте), то есть о чистом марганце.



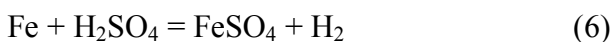
Пьеро. Выпадение черного осадка при добавлении сульфида натрия говорит о наличии в растворе соли меди, сульфид которой окрашен в черный цвет и нерастворим в кислотах. Значит, металл содержал примеси. Из предложенных кислот медь растворяет только азотная. В то же время выделение горючего газа, содержащего лишь примесь окрашенного диоксида азота, свидетельствует об использовании разбавленной азотной кислоты. Известно, что 15–20 %-ная азотная кислота реагирует с марганцем преимущественно с выделением водорода.



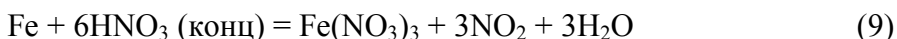
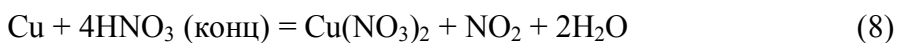
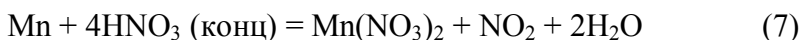
(См. Учебник Химия-10, профильный уровень, автор Еремин В.В. и др., Дрофа 2008 г, с. 166; Неорганическая химия, т. 2. под ред. акад. Ю.Д.Третьякова, М., Академия, 2008г, с. 199–200). За правильный ответ можно принимать уравнения реакций, в которых продуктами восстановления азотной кислоты являются NO, N₂, N₂O.



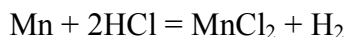
Мальвина. Работает с серной кислотой, металл содержит примеси (Cu), нерастворимые в разбавленном растворе серной кислоты.



Лиса Алиса. Покрытие образца металла белесым налетом соли и энергичное протекание реакции при разбавлении говорят в пользу дымящей 100 %-ной азотной кислоты. Об этом же свидетельствует и выделение окрашенного газа – диоксида азота. Зеленовато-желтая окраска раствора, не исчезающая при кипячении (когда весь диоксид азота улетучивается), говорит о наличии примесей железа и меди.



Кот Базилио. Энергичное протекание реакции говорит об использовании соляной кислоты. Твердый остаток в пробирке свидетельствует о наличии примеси меди, нерастворимой в соляной кислоте.



Ответы представим в виде таблицы:

Персонаж	Образец марганца (чистый или с примесями)	Формула и концентрация кислоты
Буратино	чистый	3 М HCl
Пьеро	С примесями	3 М HNO ₃
Мальвина	С примесями	1 М H ₂ SO ₄
Лиса Алиса	С примесями	Дымящая HNO ₃ (100%)
Кот Базилио	С примесями	3 М HCl

Система оценивания:

За каждую строку таблицы при правильном ее заполнении – 2 б (по одному баллу за каждый из двух столбцов) 5x2 =
10 баллов

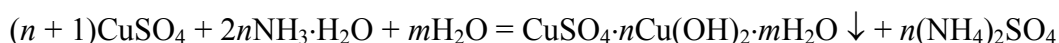
За каждое уравнение реакций – по 1 б (каждое уравнение оценивается только один раз, даже если оно повторяется у разных кукол) 10x1 = 10
баллов

За правильный ответ можно принимать уравнения реакций, в которых продуктами восстановления 3М азотной кислоты марганцем являются NO, N₂, N₂O.

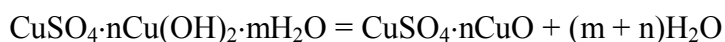
ИТОГО: 20
баллов

Задача 9-4 (автор А.А. Дроздов)

При действии аммиака на раствор сульфата меди (II) образуются основные соли общего состава CuSO₄·nCu(OH)₂·mH₂O, которые в избытке реагента растворяются с образованием аммиачных комплексов.



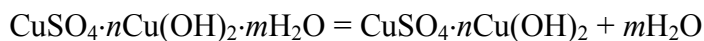
При прокаливании основной соли протекает реакция:



Увеличение массы колонки связано с поглощением воды, так как разложение сульфата меди (II) происходит при более высокой температуре.

$m(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г}$, $n(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ моль}$, следовательно, на 1 моль основной соли по уравнению приходится 5 моль воды, т. е. $m + n = 5$.

При высушивании в эксикаторе основная соль теряет кристаллизационную воду:



$m(\text{H}_2\text{O}) = 7,2 \text{ г}$, $n(\text{H}_2\text{O}) = 0,4 \text{ моль}$, следовательно, на 1 моль основной соли приходится 2 воды, т. е. $m = 2$.

Таким образом, $n = 3$.



Уравнение реакции образования соли:



При прокаливании получена оксосоли – сульфат триоксомеди(II):

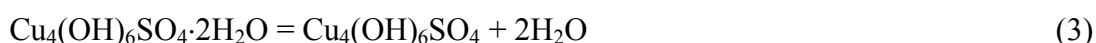


$$n(\text{CuSO}_4) = 0,2 \text{ моль}$$

$$n(\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = n(\text{Cu}_4\text{O}_3\text{SO}_4) = 0,05 \text{ моль}$$

$$m(\text{Cu}_4\text{O}_3\text{SO}_4) = 20 \text{ г}$$

Уравнение реакции обезвоживания в эксикаторе:



Система оценивания:

За расчет n (CuSO_4)	1,5 б
За расчет n (H_2O), выделившейся при прокаливании	1,5 б
За расчет n (H_2O), поглощенной серной кислотой	1,5 б
За указание на факт образования основной соли	2 б
За нахождение правильной формулы соли	3,5 б
За уравнения реакций (1 – 3) – по 2 б, всего	6 б
За название соли	2 б
За расчет массы соли	2 б
ИТОГО:	20 б

Задача 9-5 (автор С.И. Каргов)

$$1. Q = Q_{\text{f}}\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ai}) - Q_{\text{f}}\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l}) = 909.27 - 813.99 = 95.28 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

2. Выделяющаяся теплота расходуется на нагревание n моль воды с теплоёмкостью C_p от температуры T_1 до температуры T_2 , т. е.

$$Q = nC_p(T_2 - T_1), \text{ откуда } n = \frac{Q}{C_p(T_2 - T_1)} = \frac{95280}{75.3 \cdot 75} = 16.9 \text{ моль.}$$

$$\text{Тогда } m(\text{H}_2\text{O}) = 16.9 \cdot 18 = 304 \text{ г.}$$

3. Выделяющаяся теплота расходуется на нагревание n моль воды с теплоёмкостью C_p от T_1 до температуры T_2 и испарение n моль воды с теплотой испарения $Q_{\text{исп}}$, т. е.

$$Q = nC_p(T_2 - T_1) + nQ_{\text{исп}}, \quad \text{откуда} \quad n = \frac{Q}{C_p(T_2 - T_1) + Q_{\text{исп}}} = \frac{95280}{75.3 \cdot 75 + 40660} =$$

2.06 моль.

$$\text{Тогда } m(\text{H}_2\text{O}) = 2.06 \cdot 18 = 37 \text{ г.}$$

4. При добавлении небольших порций концентрированной серной кислоты к большому количеству воды кислота, имеющая бóльшую плотность, тонет в воде, а выделяющаяся теплота поглощается большим количеством окружающей воды. Если добавлять воду к кислоте, то вода, имеющая меньшую плотность, останется на поверхности и может закипеть, что может привести к выбросу кислоты.

Система оценивания:

1. За правильный расчёт	2 балла
2. За правильный расчёт	6 баллов
3. За правильный расчёт	8 баллов
4. За правильное объяснение	4 балла
ИТОГО:	20 баллов