

БИБН 2022-23
«БУДУЩИЕ ИССЛЕДОВАТЕЛИ – БУДУЩЕЕ НАУКИ»
ОЧНЫЙ ФИНАЛЬНЫЙ ТУР
(5 февраля 2023 года)
9 класс

Задача 9-1

Пигмент железный сурик имеет красно-коричневый цвет, представляет собой оксид железа с массовой долей железа 70.0%. Оранжевый пигмент свинцовый сурик – тоже оксид, но массовая доля металла в 1.29514 раза больше.

- Выведите формулы этих оксидов.
- К какому еще классу химических соединений можно отнести оксид - свинцовый сурик?
- При взаимодействии железного и свинцового сурика в определенных условиях с NaOH и HCl можно получить соли. Напишите уравнения и условия протекания реакций.

Атомные массы металлов округляйте до целых чисел.

Решение

Определим формулу железного сурика Fe_2O_x .

$n(Fe) : n(O) = 70/56 : 30/16 = 1.25 : 1.875 = 1:1.5 = 2 : 3$. Формула Fe_2O_3 . $M(Fe_2O_3) = 160$ г/моль. Массовая доля свинца в свинцовом сурике равна $70 \cdot 1.29514 = 90.66\%$.

$n(Pb) : n(O) = 90.66/207 : 9.34/16 = 0.4380 : 0.5838 = 1 : 1.33 = 3 : 4$.

Относится к классу оксидов [оксид Pb(II,IV)] и к классу солей

$Pb^{+2}Pb^{+4}O_4$ – соль гидроксида свинца(II) и ортосвинцовой кислоты $H_4Pb^{+4}O_4$.

Формула Pb_3O_4 .

$Fe_2O_3 + 2NaOH \rightarrow 2NaFeO_2 + H_2O$ (сплавление при $600^\circ C$)

$Pb_3O_4 + 6NaOH + 4H_2O \rightarrow 2Na_2Pb(OH)_4 + Na_2Pb(OH)_6$ (нагревание с конц. р-ром NaOH)

$Fe_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2FeCl_3 + 3H_2O$ ($20^\circ C$)

$Pb_3O_4 + 8HCl \rightarrow 3PbCl_2 + Cl_2 + 4H_2O$ (нагревание с конц. р-ром HCl)

Задача 9-2

Концентрированные водные растворы соединений Б1 [бинарное вещество, $\omega(H) = 1.235\%$] и Б2 [$\omega(H) = 0.775\%$, $\omega(O) = 37.21\%$] при $20^\circ C$ реагируют с образованием соединений К (простое вещество) и Б3 [бинарное вещество, $\omega(H) = 11.11\%$]. Молярные массы веществ Б1, Б2, Б3 относятся как 4.500:7.167:1.000. Расшифруйте вещества, составьте уравнения четырех окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водной среде. Цвета веществ: К – красное, Ж1 и Ж2 – желтые, З – зеленое, Б1, Б2, Б3, Б4 – бесцветные. В чистом виде Б1 – газообразное вещество, Б3 и К – жидкие. Из всех веществ не растворяется в воде только Ж2, оно является кристаллогидратом – тетрагидратом гидроксида металла с содержанием металла 32.91%. Бинарные вещества Б4 и З – соли разных металлов и одной кислоты, причем массовые доли металлов в них отличаются в 1.84 раза. Вещества Ж1, Ж2 и З содержат один и тот же металл в трех различных степенях окисления.

$B1 + B2 \rightarrow K + B3$ ($20^\circ C$)

$K + З + KOH \rightarrow Ж1 + B3 + B4$ (t° , KOH – гидроксид калия)

$B1 + Ж1 \rightarrow З + K + B3 + B4$ (t°)

$K + Ж2 + B1 \rightarrow З + B3$ (t°)

Решение

Простое вещество красного цвета, жидкое, растворимое в воде, **К** – это бром Br_2 .

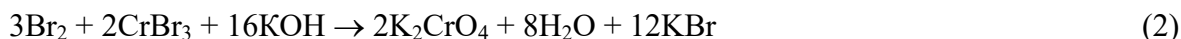
Б3 – жидкое бинарное соединение водорода должно обязательно содержать кислород и водород, причем $\omega(H) = 11.11\%$. **Б3** – это вода H_2O .

Б1 - бинарное газообразное водородное соединение - это **HBr**. $\omega(\text{H}) = 1/81 = 0.1235$ (1.235%).
 $M(\text{HBr})=81$ г/моль, что в 4.5 раза превышает $M(\text{H}_2\text{O}) = 18$ г/моль.
 Схема 1 принимает вид: $\text{HBr} + \text{Б2} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$, соединение Б2 включает атомы Н, О [$\omega(\text{H}) = 0.775\%$, $\omega(\text{O}) = 37.21\%$], это не может быть H_2O_2 . Вещество Б2 кроме Н, О может включать только бром. $M(\text{Б2}) = 18 \cdot 7.167 = 129$ г/моль. **Б2 – это HBrO₃** – бромноватая кислота, бесцветная, существует только в растворе.

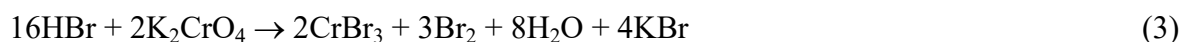


Рассмотрим схему 2. Она включает 3 уже известные вещества:
 $\text{Br}_2 + 3 + \text{KOH} \rightarrow \text{Ж1} + \text{H}_2\text{O} + \text{Б4}$

Бесцветная соль **Б4 – это KBr**. $\omega(\text{K})$ в молекуле $\text{KBr} = 39/119 = 0.3277$ (32.77%).
 Б4 и 3 – соли одной кислоты, это бромиды. Зеленый бромид MeBr_n металла в более низкой степени окисления окисляется бромом в щелочной среде до желтого соединения металла в более высокой степени окисления, это соединения Cr(III,VI). Вещество **3 – это CrBr₃**, $M(\text{CrBr}_3) = 292$ г/моль, $\omega(\text{Cr}) = 52/292 = 0.1781$ (17.81%), что в 1.84 раза меньше, чем $\omega(\text{K})$ в молекуле KBr .



Реакция 3 представляет противоположной реакции 2 процесс восстановления Cr^{+6} до Cr^{+3} действием HBr . Причина инверсии – большое различие редокс-потенциалов окислителей (Cr^{+6} , Br^0) и восстановителей (Cr^{+3} , Br^-) в кислой и щелочной средах.



В реакции 4 происходит окисление Cr^{+x} до Cr^{+3} действием Br_2 в кислой среде HBr .
 Обозначим формулу Ж2 за $\text{Cr}^{+n}(\text{OH})_n \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и выразим массовую долю хрома:
 $\omega(\text{Cr}) = 52/(52+17n+72) = 0.3291$, значит $124+17n=158$, $n=2$. **Ж2 – это Cr(OH)₂·4H₂O**.



Задача 9-3

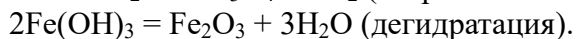
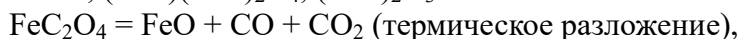
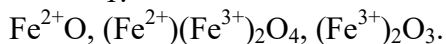
На Земле в свободном состоянии встречаются три оксида железа: минералы иоцит FeO , магнетит Fe_3O_4 и гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

1. Определите степени окисления железа в этих соединениях. Приведите уравнения реакций получения этих соединений, в которых не участвует свободный кислород.

2. Прокаливание как иоцита, так и магнетита в атмосфере кислорода приводит к образованию гематита. Соответствующие стандартные значения мольных энтальпий для этих реакций составляют -292.6 и -232.4 кДж/моль (продукта). Определите стандартную энтальпию реакции окисления иоцита в магнетит.

Решение

1.



2.

$4\text{FeO} + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\Delta\text{H}^\circ_1 = -585.2$ кДж
$4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 = 6\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\Delta\text{H}^\circ_2 = -1394.4$ кДж
$6\text{FeO} + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\Delta\text{H}^\circ_3 = 3/2\Delta\text{H}^\circ_1 - 1/2\Delta\text{H}^\circ_2 = -877.8 + 697.2 = -180.6$ кДж

Задача 9-4

При нагревании 14.30 г кристаллического соединения **A** до 32°C образовался только раствор средней соли **B** с массовой долей растворенного вещества 37.06%. Полученный раствор разделили поровну на две пробирки. К первой пробирке добавили избыток раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а ко второй – избыток раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$. При этом образовались белые осадки массой 2.500 г и 4.925 г соответственно.

1. Определите соединения **A** и **B**. Ответы подтвердите необходимыми расчетами.

2. Приведите уравнения химических реакций.

3. Какую среду (кислотную, нейтральную или щелочную) имеет полученный раствор.

Ответ обоснуйте.

Решение

1. При взаимодействии соли **B** с гидроксидами кальция и магния образуются соединения, которые в общем виде можно записать $\text{Ca}(\text{An})_x$ и $\text{Ba}(\text{An})_x$.

$$\begin{aligned} m(\text{Ca}(\text{An})_x) &= n(\text{Ca}(\text{An})_x) \cdot M(\text{Ca}(\text{An})_x) = n(\text{Ca}(\text{An})_x) \cdot [M(\text{Ca}) + x \cdot M(\text{An})] = \\ &= n(\text{Ca}(\text{An})_x) \cdot [40 + x \cdot M(\text{An})] = 2.500; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m(\text{Ba}(\text{An})_x) &= n(\text{Ba}(\text{An})_x) \cdot M(\text{Ba}(\text{An})_x) = n(\text{Ba}(\text{An})_x) \cdot [M(\text{Ba}) + x \cdot M(\text{An})] = \\ &= n(\text{Ba}(\text{An})_x) \cdot [137 + x \cdot M(\text{An})] = 4.925. \end{aligned}$$

$n(\text{Ca}(\text{An})_x) = n(\text{Ba}(\text{An})_x)$ – так как гидроксиды были в избытке и количество образовавшегося осадка определялось количеством **B**.

$$[137 + x \cdot M(\text{An})] / [40 + x \cdot M(\text{An})] = 4.925 / 2.500 = 1.97;$$

Отсюда $x \cdot M(\text{An}) = 60$ г/моль, для $x = 1$ получаем CO_3^{2-} .

Количество карбонатов в одной пробирке равно $2.500 / 100 = 0.025$ моль, а в исходном растворе в два раза больше, то есть 0.05 моль.

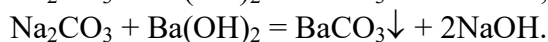
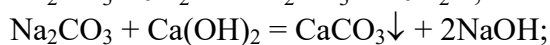
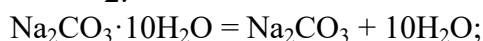
$$m(\text{B}) = 14.3 \cdot 0.3706 = 5.3 \text{ г.}$$

$$M(\text{B}) = 5.3 / 0.05 = 106 \text{ г/моль. Вещество B – это карбонат натрия } \text{Na}_2\text{CO}_3.$$

Поскольку при разложении соединения **A** образовался только раствор соли **B**, то **A** – кристаллогидрат состава $\text{B} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

$$n = [(100 - 37.06) / 18] / [37.06 / 106] = 10, \text{ тогда A – } \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}.$$

2.



3. Водный раствор имеет щелочную среду в результате реакции гидролиза:

