

Всероссийская олимпиада школьников по химии 2021-22 учебный год

Муниципальный этап

Экспериментальный тур

Решения и критерии оценивания

9 класс

№	Предварительные испытания и наблюдения:			Вывод
1	Смесь <i>белого</i> цвета, состоит из кристаллов разного вида (Соли марганца могут иметь розовый оттенок)			В состав смеси не входят: Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , так как их соли и растворы имеют окраску. В смеси могут содержаться: NH_4^+ , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} , S^{2-} , SO_3^{2-} .
2	Смесь растворяется в воде частично, образуется нерастворимый <i>белый осадок</i> , раствор над осадком прозрачный, бесцветный.			
3	Раствор и осадок следует анализировать отдельно. Для этого осадок отделяют от раствора фильтрованием, промывают на фильтре водой и собирают шпателем (осадок 1). В пробирку собирают фильтрат – раствор 1.			
Идентификация солей				
Определение состава осадка				
	Катион или анион	Реагент	Эффект реакции	Вывод
4	Осадок 1 (CaCO_3)	HCl	Выделение газа без запаха, влажная универсальная или лакмусовая индикаторная бумага, поднесенная к отверстию пробирка (не касаться стенок!) показывает нейтральную среду. Осадок легко и полностью растворяется в соляной кислоте.	Выделяющийся газ – CO_2 , а анион соответственно CO_3^{2-} . Анионы S^{2-} , SO_3^{2-} в составе осадка отсутствуют, так как выделяющиеся при реакции с кислотой H_2S и SO_2 при взаимодействии с индикаторной бумагой должны показывать кислую реакцию среды. Полное растворение осадка в HCl показывает отсутствие катиона Pb^{2+} ($\downarrow \text{PbCl}_2$)
5	Раствор, образовавшийся в п. 4	NaOH	Образование белого осадка (не аморфного), нерастворимого в	Характерно для катиона Ca^{2+} , следовательно – определен

			избытке щелочи	<i>карбонат кальция CaCO₃.</i>
Определение состава растворимых солей				
6	Раствор 1: SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , CO ₃ ²⁻ , S ²⁻ , SO ₃ ²⁻ .	HCl	Нет выделения газа	Растворимые соли не содержат анионов CO ₃ ²⁻ , S ²⁻ , SO ₃ ²⁻ . Могут содержать SO ₄ ²⁻ и/или Cl ⁻ ,
7	Раствор 1: Cl ⁻	AgNO ₃	Легкое помутнение раствора	Хлорид-ион отсутствует. Легкое помутнение раствора характерно для образования ↓Ag ₂ SO ₄
8	Раствор 1: SO ₄ ²⁻	BaCl ₂	Обильный белый осадок нерастворимый в HCl и NaOH	Обнаружен сульфат-ион. Обе растворимые соли являются сульфатами. Ca ²⁺ в составе растворимых солей отсутствует, так как сульфат кальция мало растворим в воде.
9	Раствор 1 NH ₄ ⁺	NaOH	При нагревании на водяной бане выделение NH ₃ , изменение цвета влажной индикаторной бумаги (щелочная среда).	Обнаружен катион аммония NH ₄ ⁺ Следовательно, второй солью является сульфат аммония (NH ₄) ₂ SO ₄
10	Раствор 1 Al ³⁺ , Zn ²⁺ , Mn ²⁺ ,	NaOH	При выполнении п. 9 кроме выделения аммиака происходит образование белого аморфного осадка, который не растворяется в избытке щелочи, но заметно буреет при нагревании.	Образующийся гидроксид не проявляет свойство амфотерности, следовательно, катионы Al ³⁺ и Zn ²⁺ в растворе отсутствуют. Изменение цвета гидроксида при слабом нагревании признак окислительно-восстановительной реакции, характерно только для Mn ²⁺ . Следовательно, третья соль сульфат марганца MnSO ₄
Уравнения реакций:				

1. $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \uparrow\text{CO}_2$ – выделение газа
2. $\text{CaCl}_2 + 2\text{NaOH} = 2\text{NaCl} + \text{Ca(OH)}_2\downarrow$ - белый осадок (при нагревании образование осадка усиливается)
3. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{AgNO}_3 = 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{Ag}_2\text{SO}_4\downarrow$ - раствор мутнеет
или
 $\text{MnSO}_4 + 2\text{AgNO}_3 = \text{Mn(NO}_3)_2 + \text{Ag}_2\text{SO}_4\downarrow$ - раствор мутнеет
4. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 = 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{BaSO}_4\downarrow$ - обильный белый осадок
или
 $\text{MnSO}_4 + \text{BaCl}_2 = \text{MnCl}_2 + \text{BaSO}_4\downarrow$ - белый осадок
5. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3\uparrow$ - при нагревании выделяется аммиак, и меняется цвет влажной индикаторной бумаги.
6. $\text{MnSO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Mn(OH)}_2\downarrow$ - белый осадок, быстро буреет на воздухе вследствие окисления кислородом воздуха
7. $2\text{Mn(OH)}_2\downarrow + \text{O}_2 = 2\text{MnO(OH)}_2\downarrow$ - бурый осадок.

Вывод: контрольная задача является смесью карбоната кальция CaCO_3 , сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, и сульфата марганца MnSO_4 .

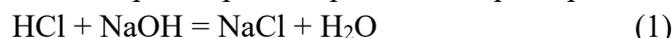
	<i>Система оценивания:</i>	Баллы
1	Идентификация трех катионов и двух анионов по 3 балла за каждый	15
2	Идентификация каждой соли (правильное составление формул) по 1 баллу	3
3	Доказано отсутствие в смеси Pb^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , S^{2-} , SO_3^{2-} - 10 ионов по 0,25 балла	2,5
4	Доказано отсутствие аниона Cl^-	0,5
5	Протокол решения задачи (в любой разумной форме)	2
6	Уравнения 1-7 по 1 баллу	7
	ИТОГО:	30 баллов

10 класс

1. Идентификация кислоты – теоретическая часть:

10 мл выданной кислоты в мерной колбе вместимостью 100 мл, следует разбавить дистиллированной водой до метки и перемешать. При этом концентрация раствора уменьшится в 10 раз и станет соответственно 0,07 – 0,12 моль/л.

При взаимодействии кислот с раствором гидроксида натрия протекают реакции:



Из уравнений 1 и 2 видно, что на титрование одинакового объема серной и соляной кислот одинаковой концентрации объем гидроксида натрия различается в 2 раза.

Соответственно, объем раствора NaOH, затраченный на титрование 10 мл разбавленного раствора соляной кислоты вычисляется по формуле:

$$V(\text{NaOH}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{C(\text{NaOH})}$$

И находится в интервале 7 – 12 мл:

$$V_1 = 0,07 \text{ моль/л} \cdot 10 \text{ мл} : 0,1 \text{ моль/л} = 7 \text{ мл}; \quad V_2 = 0,12 \text{ моль/л} \cdot 10 \text{ мл} : 0,1 \text{ моль/л} = 12 \text{ мл}.$$

Объем раствора NaOH, затраченный на титрование 10 мл разбавленного раствора серной кислоты вычисляется по формуле:

$$V(\text{NaOH}) = \frac{2C(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)}{C(\text{NaOH})}$$

И находится в интервале 14 – 24 мл:

$$V_3 = 2 \cdot 0,07 \text{ моль/л} \cdot 10 \text{ мл} : 0,1 \text{ моль/л} = 14 \text{ мл}; \quad V_4 = 2 \cdot 0,12 \text{ моль/л} \cdot 10 \text{ мл} : 0,1 \text{ моль/л} = 24 \text{ мл}.$$

2. Идентификация кислоты и определение ее концентрации

Бюретку промывают и заполняют раствором NaOH.

По условию в колбе находятся 10 мл концентрированного раствора кислоты, его следует разбавить до метки дистиллированной водой и перемешать. *Раствор разбавлен в 10 раз.*

Мерную пипетку ополаскивают разбавленным раствором кислоты. В три конические колбы для титрования с помощью мерной пипетки помещают по 10,00 мл разбавленного раствора кислоты, добавляют индикатор и титруют раствором NaOH до изменения окраски индикатора.

Вычисляют средний объем гидроксида натрия $\bar{V}(\text{NaOH})$, затраченный на титрование:

$$\bar{V}(\text{NaOH}) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}, \text{ мл}$$

По результатам титрования делают вывод о выданной кислоте: если объем гидроксида натрия находится в интервале 14-24 мл – выдана серная кислота.

Вывод расчетной формулы:

$$T(\text{H}_2\text{SO}_4) = C(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) \quad (a);$$

Из уравнения реакции (2) молярная концентрация разбавленного раствора серной кислоты:

$$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot \bar{V}(\text{NaOH})}{2 \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)} \quad (б)$$

Подставив уравнение (б) в уравнение (а) и добавив коэффициент 10, учитывающий разбавление раствора в мерной колбе получаем расчетную формулу для вычисления титра раствора серной кислоты $T(H_2SO_4)$:

$$T(H_2SO_4) = 10 \cdot \frac{C(NaOH) \cdot \bar{V}(NaOH)}{2 \cdot V(H_2SO_4)} \cdot M(H_2SO_4), \text{ г/л;}$$

Где 10 – коэффициент, учитывающий разбавление раствора;

$C(NaOH)$ – концентрация раствора гидроксида натрия, моль/л;

$\bar{V}(NaOH)$ - средний объем гидроксида натрия, затраченный на титрование 10,00 мл кислоты;

$V(H_2SO_4)$ - объем раствора серной кислоты, взятый для титрования (объем мерной пипетки), мл;

$M(H_2SO_4) = 98,00$ г/моль – молярная масса серной кислоты.

Выбор индикатора:

Титровать раствор H_2SO_4 раствором $NaOH$ можно с любым из предложенных индикаторов. В результате реакций 1 и 2 в точке эквивалентности образуются соли сильных кислот и сильного основания - хлорид или сульфат натрия. Обе соли не подвергаются гидролизу в водном растворе, раствор имеет нейтральную среду. Поэтому для фиксации точки эквивалентности возможно использование как метилового оранжевого, так и фенолфталеина. (Принимается любое разумное объяснение)

Система оценивания

		Баллы
1.	Предложен разумный способ идентификации кислоты, подтвержден расчетом, без расчета – 2 балла	6
2.	Правильно идентифицирована кислота по результатам титрования	2
3.	Любое разумное обоснование выбора индикатора, без обоснования 0 баллов	2
4.	Уравнения реакций 1-2 по 1 баллу за каждое	2
5	Представлены результаты тех параллельных титрований (результат должен содержать 2 знака после запятой, мл) Результаты не представлены – 0 баллов	2
6.	Найдено среднее значение	2
7.	Выведена формула для расчета титра кислоты	2
8.	Представлен расчет титра (Т) кислоты	2
9.	Точность* определения титра кислоты	10
	*Максимальный балл за относительную погрешность $\leq 2\%$, при больших ошибках снижать по одному баллу за каждый процент свыше 2%.	
Всего		30

11 класс

Молярные массы веществ:

$$M(\text{NaHCO}_3) = 84 \text{ г/моль}; M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \text{ г/моль}; M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 286 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126 \text{ г/моль}; M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 90 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 210 \text{ г/моль}; M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = 192 \text{ г/моль}.$$

1. В состав пекарского порошка могут входить только заведомо «съедобные» компоненты: пищевая сода и лимонная кислота. Лимонная кислота входит в состав многих пищевых продуктов, другие кристаллические кислоты в домашней кулинарии не используются. (В профессиональной кулинарии в качестве разрыхлителя используется карбонат аммония, но это индивидуальное вещество).

2. По качественному составу на один элемент (водород) отличаются пищевая сода – гидрокарбонат натрия NaHCO_3 и карбонат натрия Na_2CO_3 .

В NaHCO_3 : $\omega(\text{H}) = (1:84)100\% = 1,19\%$, гидрокарбонат натрия не является кристаллогидратом.

3. Карбонат натрия может быть в виде безводной соли Na_2CO_3 и в виде кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Если $\omega(\text{H}_2\text{O}) = 62,94\%$, $\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 37,06\%$.

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}) = 106:0,3706 = 286,02 \text{ г/моль};$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = (286,02 - 106):18 = 10; \text{ формула кристаллогидрата: } \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}.$$

(При $\omega(\text{H}_2\text{O}) = 28,57\%$ $n(\text{H}_2\text{O}) = 2,36$ - не верно).

4. Все выданные вещества твердые, поэтому кислоты могут быть только органическими.

Для определения точной концентрации раствора перманганата калия (стандартизации раствора) в методе перманганатометрического титрования в качестве первичного стандартного вещества используется щавелевая кислота (а также оксалаты натрия или аммония) в сернокислой среде по реакции (1).

Щавелевая кислота в дозе более 5 г токсична, так как необратимо связывает кальций.

5. Массовая доля водорода в щавелевой кислоте: $\omega(\text{H}) = (2:90) \cdot 100\% = 2,22\%$, что подтверждает правильность решения.

Щавелевая кислота – кристаллогидрат, при $\omega(\text{H}_2\text{O}) = 28,57\%$ $\omega(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 71,43\%$.

$$M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}) = 90:0,7143 = 125,997 = 126 \text{ г/моль};$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = (126 - 90):18 = 2; \text{ формула кристаллогидрата: } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}.$$

6. По условию в безводной лимонной кислоте $\omega(\text{H}) = 4,17\%$, $\omega(\text{O}) = 58,33\%$, значит $\omega(\text{C}) = 100 - 4,17 - 58,33 = 37,5\%$.

Соотношение элементов в соединении выражается:

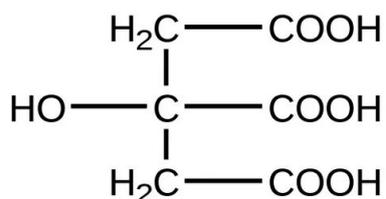
$$\text{H}:\text{C}:\text{O} = \frac{4,17}{1} : \frac{37,5}{12} : \frac{58,33}{16} = 4,17 : 3,125 : 3,6456 = 8 : 6 : 7.$$

Формула безводной лимонной кислоты: $\text{H}_8\text{C}_6\text{O}_7$, $M(\text{H}_8\text{C}_6\text{O}_7) = 192 \text{ г/моль}$.

Кристаллогидрат лимонной кислоты $\text{H}_8\text{C}_6\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

При $n = 1$ $M(\text{H}_8\text{C}_6\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 210 \text{ г/моль}$; $\omega(\text{O}) = (128:210)100\% = 60,95\%$, что соответствует условию задачи.

Структурная формула лимонной кислоты:

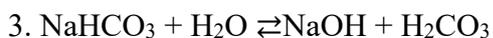


7. Проведение анализа

Реагент, условия выполнения реакции	NaHCO_3	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ или Na_2CO_3	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{H}_8\text{C}_6\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\text{H}_8\text{C}_6\text{O}_7$
Растворение в воде	Все вещества хорошо растворимы в воде			
Фенолфталеин	Раствор бледно-розовый (или бесцветный)	Раствор ярко-малиновый	Раствор бесцветный	Раствор бесцветный
Универсальная индикаторная бумага	Реакция среды слабо щелочная	Реакция среды щелочная	Реакция среды кислая	Реакция среды кислая
HCl	$\uparrow \text{CO}_2$, влажная универсальная индикаторная бумага показывает $\text{pH} \sim 7$.	$\uparrow \text{CO}_2$, влажная универсальная индикаторная бумага показывает $\text{pH} \sim 7$.	-	-
CaCl_2	В <i>разбавленном</i> растворе нет осадка. В <i>концентрированном</i> $\downarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	$\downarrow \text{CaCO}_3$ белый	$\downarrow \text{CaC}_2\text{O}_4$ белый	Нет осадка
Уравнения реакций:				
1. $5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ (стандартизация раствора перманганата калия в методе перманганатометрии)				
2. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaHCO}_3 + \text{NaOH}$				

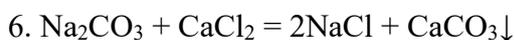
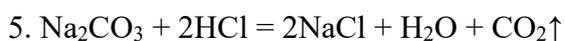
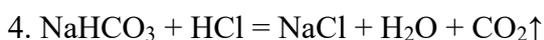


гидролиз соли по первой ступени протекает интенсивно, фенолфталеин дает ярко-малиновую окраску

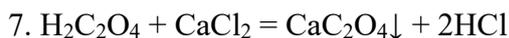


гидролиз кислой соли протекает незначительно, окраска фенолфталеина проявляется слабо.

(Для угольной кислоты константы ионизации при 25°C соответственно $K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$)



$\text{NaHCO}_3 + \text{CaCl}_2 \rightarrow$ в разбавленном растворе осадок не выпадает



Система оценивания:

1	Определен гидрокарбонат натрия, формула подтверждена расчетом (без расчета 0,5 балла)	1 балл
2	Определен карбонат натрия	0,5 балла
3	Определена формула кристаллогидрата карбоната натрия, подтверждена расчетом	0,5 балла
4	Определена щавелевая кислота, формула подтверждена расчетом (без расчета 0,5 балла)	1 балл
5	Определена формула кристаллогидрата щавелевой кислоты, подтверждена расчетом	1 балл
6	Определена лимонная кислота	1 балл
7	Приведена формула лимонной кислоты, подтверждена расчетом	3 балла
8	Определена формула моногидрата лимонной кислоты, подтверждена расчетом	2 балла
9	Уравнение реакции 1	2 балла

10	Объяснение роли щавелевой кислоты в методе перманганатометрического титрования	2 балла
11	Уравнения реакций 2-7 по 1 баллу	6 баллов
12	Идентификация веществ в склянках: 4 вещества по 2 балла	8 баллов
13	Структурная формула лимонной кислоты	2 балла
	ИТОГО:	30 баллов