

КРИТЕРИИ И МЕТОДИКА ОЦЕНИВАНИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ
ОЛИМПИАДНЫХ ЗАДАНИЙ РЕГИОНАЛЬНОГО ЭТАПА ПО ХИМИИ С
УКАЗАНИЕМ МАКСИМАЛЬНО ВОЗМОЖНОГО КОЛИЧЕСТВА БАЛЛОВ
ЗА КАЖДОЕ ЗАДАНИЕ И ОБЩЕГО КОЛИЧЕСТВА МАКСИМАЛЬНО
ВОЗМОЖНЫХ БАЛЛОВ ПО ИТОГАМ ВЫПОЛНЕНИЯ ВСЕХ ЗАДАНИЙ

для жюри

1 тур

2024–2025

Теоретический тур

Девятый класс

Решение задачи 9-1 (автор: Гаркуль И.А.)

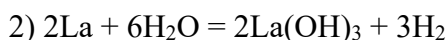
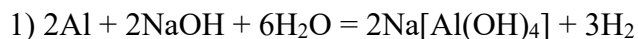
1. Кокинчбло – Колбочкин. Первый пример в эпиграфе может помочь с разгадкой.

2. Возможные варианты:

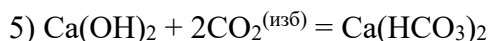
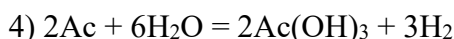
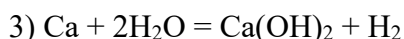
Al-La, Ca-Ac, Ni-In, Br-Rb, Ag-Ga, Er-Re, Ar-Ra, Ta-At, Se-Es, Fr-Rf, Tm-Mt, Mc-Cm.

Последние шесть пар не подходят по причине отсутствия стабильных изотопов, которые могли бы оказаться в коллекции. Кроме того, из 7 периода есть только один элемент, который, вероятнее всего, является актинием. Пара Ar-Ra не подходит из-за Ar. Между собой могут бурно реагировать только Br и Rb, которые составляют 4 смесь. Растворение осадка в избытке CO_2 указывает на кальций, тогда 2 смесь – это Ca и Ac. Растворение в азотной кислоте с последующим образованием синего-фиолетового аммиачного комплекса указывает на никель, значит 3 смесь представляет собой Ni и In. В реакции с перекисью из указанных металлов только рений образует кислоту, следовательно, 6 смесь – это Er и Re. Реагировать со щелочью с образованием гидроксокомплекса может алюминий, тогда 1 смесь – Al и La. Наконец, 5 смесь представляет собой серебро и галлий, где только последний восстанавливает водород из кислых растворов.

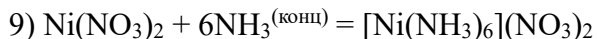
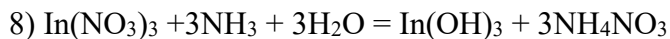
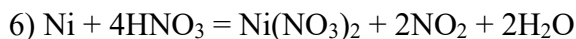
1 смесь: Al (A) и La (B)



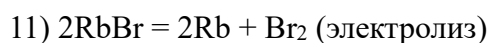
2 смесь: Ca (C) и Ac (D)



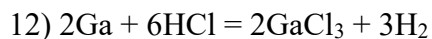
3 смесь: Ni (E) и In (F)



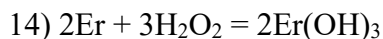
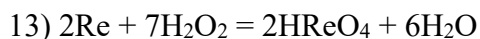
4 смесь: Rb (G) и Br (H)



5 смесь: Ga (I) и Ag (J)



6 смесь: Re (K) и Er (L)



Система оценивания:

1. Колбочкин 1 балла

2 Уравнения реакций 1-14 по 1 баллу 1 б. $\times$ 14 = 14 баллов

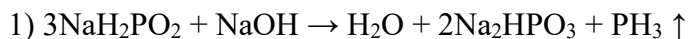
Всего 15 баллов

Решение задачи 9-2 (автор: Серяков С.А.)

1. Поскольку **X** реагирует с кальцием, следовательно, является неметаллом. Растворение **X** в щёлочи сопровождается образованием растворимой соли и газа, причем элемент **X** входит в состав каждого из веществ, следовательно имеет место реакция диспропорционирования, тогда газ **B** – водородное соединение элемента **X**. Среди газов, выделяющихся из щелочного раствора, известны углеводороды, силан, аммиак и фосфин; углерод и азот со щёлочью не взаимодействуют, кремний не диспропорционирует, таким образом элемент **X** = P₄, **B** = PH₃. Критически оценивая всю схему целиком, с учётом сделанного предположения, находим, что превращение **C** → **X** отвечает промышленному способу получения фосфора, что подкрепляет вывод, сделанный на основании рассуждений изложенных выше, **C** = Ca₃(PO₄)₂. Белый фосфор P₄, растворяясь в щелочи, помимо фосфина образует **A** = NaH₂PO₂. Взаимодействие кальция с фосфором приводит к фосфиду **D** = Ca₃P₂. Сжигание P₄ в кислороде приведет к образованию летучего **E** = P₄O₁₀. Для того, чтобы идентифицировать **F** обратимся к продуктам реакции P₄O₁₀ с NH₄F: указание на сходную структуру образующихся анионов с **A** и **F** предполагает, что наряду с кислородом в составе **G** и **H** в окружении атома фосфора будет другой элемент – фтор. Атом фосфора в составе оксокислот находится в тетраэдрическом окружении, отсюда возможный состав анионов PO₂F₂⁻ (в составе **H**, в качестве аналога H₂PO₂⁻) и PO₃F₂²⁻ (в составе **G**, в качестве аналога аниона **F**). Другие сочетания фосфора и кислорода в составе тетраэдрических оксоанионов невозможны, значит **F** = Na₂HPO₃, **G** = (NH₄)₂PO₃F, **H** = (NH₄)PO₂F₂. Реакция фторида аммония с оксидом фосфора: P₄O₁₀ + 6NH₄F → 2(NH₄)PO₂F₂ + 2(NH₄)PO₃F.

A	B	C	D	E	F	G	H
NaH ₂ PO ₂	PH ₃	Ca ₃ (PO ₄) ₂	Ca ₃ P ₂	P ₄ O ₁₀	Na ₂ HPO ₃	(NH ₄) ₂ PO ₃ F	(NH ₄)PO ₂ F ₂

2. Разложение гипофосфита при кипячении щелочного раствора приводит к фосфину и фосфиту натрия:



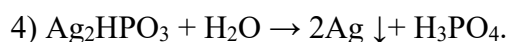
В качестве черного осадка, образующегося при взаимодействии NaH₂PO₂ и AgNO₃, может выступать только металлическое серебро (продукт восстановления Ag⁺). В качестве

продуктов окисления NaH_2PO_2 могут быть H_3PO_3 либо H_3PO_4 :

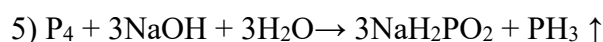


Образующаяся азотная кислота является более сильной по сравнению с кислотами фосфора, поэтому будут получены именно фосфорные кислоты.

3) $\text{Na}_2\text{HPO}_3 + 2\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag}_2\text{HPO}_3\downarrow + 2\text{NaNO}_3$, при стоянии белого Ag_2HPO_3 протекает внутримолекулярная ОВР:



Растворение белого фосфора в щелочи:



Хлорная известь окисляет фосфор до высшей степени окисления. Благодаря аниону OCl^- слабой кислоты, среда раствора щелочная, следовательно в реакции с NaH_2PO_2 образуется средний фосфат, который указан на схеме:



3. Определим массовую долю другой соли

$$\omega_{\text{др. соль}} = 100\% - \omega_{\text{в-ва}}(\text{C}) = 100\% - 89.34\% = 10.66\%.$$

В природных источниках хлор представлен в виде Cl^- , найдем массовую долю катиона второй соли в минерале

$$\omega(\text{M}) = \omega_{\text{др. соль}} - \omega(\text{Cl}) = 10.66\% - 6.82\% = 3.84\%.$$

Значит в 100 г минерала 3.84 г приходится на катион **M** и 6.82 г на Cl^- . Для формулы M^{+b}Cl_b $n(\text{Cl}) = 6.82/35.5 = 0.192$ моль, $n(\text{M}) = n(\text{Cl})/b$, откуда молярная масса катиона

$$M = 3.84 / n(\text{M}) = (3.84/0.192) \cdot b \approx 20 \cdot b.$$

Перебором при $b = 2$ находим подходящий вариант Ca^{2+} . Другая соль CaCl_2 . Определим соотношение количеств $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и CaCl_2 в составе минерала.

$$n(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) : n(\text{CaCl}_2) = (89.34/310) : (10.66/111) = 0.2882 : 0.096 = 3 : 1.$$

Формула $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2$, за которой угадывается хлорапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$.

Система оценивания.

- | | |
|--|----------|
| 1. Верно определены вещества A,B,C,D,E,F,G,H , по 1 баллу | 8 баллов |
| 2. Каждая из реакций 1-6 записана правильно, по 1 баллу | 6 баллов |
| 3. Верно определена формула минерала (любая из двух) | 1 балл |

Итого: 15 баллов.

Решение задачи 9-3 (автор: Яшкин С.Н.)

Решение задачи удобно начать с анализа качественной информации о соединениях и продуктах их взаимодействия с различными веществами. Вещество **D** скорее всего

амфотерный гидроксид, т.к. образуется при гидролизе соли В и т.к. растворяется в растворе щелочи. Рекомендации не проводить реакцию кипячения в стеклянной посуде наталкивают на образование плавиковой кислоты, которая разрушает (растворяет, травит) стекло. Исходя из данных рассуждений, можно предположить, что среди два из трех элементов это фтор (на это указывают «рекомендации» о кипячении) и бериллий (на это указывает амфотерность и принадлежность к одному периоду). Так как третий элемент – это металл (на это указывает условие образование интерметаллида), то единственным разумным вариантом является литий.

Таким образом, три загаданных элемента – это литий (**X**), бериллий (**Y**) и фтор (**Z**). Зная элементы, нетрудно определить, что **A** – LiF, **B** - BeF₂, **D** - Be(OH)₂, **E** – HF, **F** - Li(HF₂), **G** - Li₂CO₃.

Газ, который выделяется в результате реакции **Б** - CO₂

$n(\text{CO}_2)=n(\text{Li}_2\text{CO}_3)=0,2$ моль, $n(\text{BeF}_2)=0,4$ моль, $n(\text{H})=27,45/(0,75 \times 183)=0,2$ моль (при условии количественного выхода). Таким образом коэффициенты в реакции образования **H** перед карбонатом лития и **H** равны, а при фториде бериллия в два раза больше, в состав **H** входит два атома лития и два атома бериллия.

Помимо атомов лития, бериллия и фтора, в состав **H** также могут входить и катионы аммония. Составим уравнения массового и электронного баланса для (NH₄)_x[Li₂Be₂F_y]:

$$18x+14+18+19y=183$$

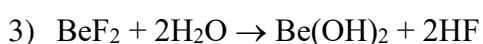
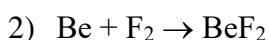
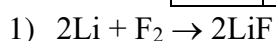
$$x+2+4-y=0$$

Небольшим перебором нетрудно прийти к $x=1$ и $y=7$. Таким образом вещество **H** – NH₄[Li₂Be₂F₇].

Определим вещество **B'**. Увеличение массы обусловлено процессом гидратации $47 \times 1,532 = 72$ г/моль, что соответствует молекулярной массе четырех молекул воды.

Определим массовую долю бериллия и лития в соединении **H**. Они соответственно равны 9,836% и 7,650%. Определим массовую долю интерметаллида в **H** (при условии, что весь бериллий и литий перешли бы в **H** из **C**): $38,0 \times 100\% / 217,3 = 17,487\% \approx 9,836\% + 7,650\%$. Таким образом интерметаллид содержит эквимольные количества лития и бериллия.

X	Y	Z	A	B	B'
Li	Be	F	LiF	BeF ₂	BeF ₂ ·4H ₂ O
C	D	E	F	G	H
LiBe	Be(OH) ₂	HF	Li(HF ₂)	Li ₂ CO ₃	NH ₄ [Li ₂ Be ₂ F ₇]



- 4) $\text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$
- 5) $\text{LiF} + \text{HF} \rightarrow \text{Li}(\text{HF}_2)$
- 6) $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{BeF}_2 + 2\text{HF} + \text{NH}_4\text{F} \rightarrow \text{NH}_4[\text{Li}_2\text{Be}_2\text{F}_7] + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 7) $\text{BeF}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Система оценивания:

1	Элементы X – Z по 1 баллу	3 баллов
2	Вещества A, B, C, B' по 0,5 баллов Вещества D – H по 1 баллу	7 баллов
3	Уравнения реакций 1 – 7 по 0,5 баллов	3,5 балла
4	Расчет/подтверждение C, B', H по 0,5 баллов	1,5 балла
ИТОГО: 15 баллов		

Решение задачи 9-4 (автор: Дмитриев Д.Н.)

Решение задачи удобно начать с анализа качественной информации о соединениях и продуктах их взаимодействия с различными веществами.

Газ, являющийся основным компонентом воздуха – это азот.

Молекулярная масса газов в **реакциях 2 и 5** с плотностью при н.у. 1,964 г/л равна 44 г/моль, что соответствует углекислому газу и закиси азота. В **р-ции 5**, выделяющийся газ поддерживает горение, что указывает на N_2O . В **р-ции 2** выделяется углекислый газ, на это дополнительно указывает то, что **Y** – органическое соединение, т.е. содержит углерод.

Газ, выделяющийся при разложении и окрашивающий смоченную лакмусовую бумагу в синий цвет вероятнее всего аммиак, исходя из этого разумно предположить, что **X4** – соль аммония.

Информация об одном из первых синтезов органического соединения из неорганического, а также наличие в описанных соединениях атомов азота и углерода наталкивает на мысль о синтезе Велёра, который нагревая цианат аммония получил мочевины.

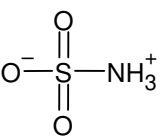
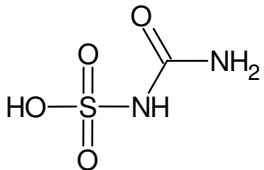
После подробного анализа качественной информации, можно перейти к расчетам. В условии задачи дано отношение плотности паров кислоты и ее ангидрида. В силу того, что отношение достаточно близко к единице, не трудно понять, что количества атомов элемента, образующих кислоту, и в ангидриде, и в кислоте равны, иначе говоря, элемент имеет четную степень окисления. Стоит отметить, что даже если не проанализировать численное значение отношения, то обобщенный перебор, как с четными, так и с нечетными степенями окисления приведет к правильному ответу.

$$M(\text{X2}) = M(\text{X1}) + nM(\text{H}_2\text{O})$$

$$M(\text{X2}) / M(\text{X1}) = M(\text{X2}) / (M(\text{X2}) - nM(\text{H}_2\text{O})); M(\text{X2}) = 98n \text{ г/моль}$$

При $n = 1$ $M(X2) = 98$ г/моль и это серная кислота (вариант с ортофосфорной не подходит, т.к. $98 - 18 = 80$ г/моль, а это не молекулярная масса фосфорного ангидрида). Смесь серной кислоты и ее ангидрида – олеум.

Согласно условию задачи при взаимодействии мочевины с серным ангидридом в эквимольных количествах образуется единственный продукт $OC(NH_2)(NH_2SO_3H)$, который при последующем взаимодействии с серной кислотой превращается в сульфаминовую кислоту H_3NSO_3 (X) и углекислый газ.

X H_3NSO_3 H_2NSO_3H 	X1 SO_3	X2 H_2SO_4	X3 $OC(NH_2)(NH_2SO_3H)$ 	X4 NH_4HSO_4
Y $CO(NH_2)_2$	Y1 N_2	Y2 NH_4OCN		

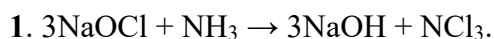
Уравнения реакций:

- 8) $CO(NH_2)_2 + SO_3 \rightarrow OC(NH_2)(NH_2SO_3H)$
- 9) $OC(NH_2)(NH_2SO_3H) + H_2SO_4 \rightarrow CO_2 + 2H_3NSO_3$
- 10) $H_3NSO_3 + NaOH \rightarrow H_2NSO_3Na + H_2O$
- 11) $H_3NSO_3 + HNO_2 \rightarrow H_2SO_4 + N_2 + H_2O$
- 12) $H_3NSO_3 + HNO_3 \rightarrow H_2SO_4 + N_2O + H_2O$
- 13) $H_3NSO_3 + H_2O \rightarrow NH_4HSO_4$
- 14) $NH_4OCN \rightarrow CO(NH_2)_2$

Система оценивания:

1	Вещества X, Y, X1-X3, X4, Y1, Y2 по 1 баллу	8 баллов
2	Уравнения реакций 1 – 7 по 1 баллов	7 баллов
ИТОГО: 15 баллов		

Решение задачи 9-5 (автор: Курамшин Б.К.)



2. NCl_3 содержит одну неподелённую электронную пару на атоме азота, поэтому имеет пирамидальную (тетраэдрическую) форму.

3. Молекулы NCl_3 полярны, так как имеют неплоское строение. При этом факт экстракции их в органический растворитель говорит о том, что это молекулы также и не сильнополярные. Поэтому стоит их описывать как малополярные.



Рассчитаем энтальпию реакции, используя энтальпии образования:

$$\Delta_r H = 6\Delta_f H(HCl) - 2\Delta_f H(NCl_3) = 6 \cdot (-92) - 2 \cdot 257 = -1066 \text{ кДж/моль.}$$

5. Тепловыделение в расчёте на единицу массы исходной смеси максимально, если используется стехиометрическая смесь, так как в этом случае не остаётся непрореагировавших веществ, уменьшающих отношение Q/m (так как не вносят вклад в Q , но увеличивают m).

Для расчёта используем смесь 2 моль NCl_3 и 3 моль H_2 .

Масса смеси:

$$m = 2 \cdot 120.35 + 3 \cdot 2 = 246.7 \text{ г} = 0.2467 \text{ кг}$$

$$Q/m = 1066 / 0.2467 = 4321 \text{ кДж/кг} \approx \mathbf{4.32 \text{ МДж/кг.}}$$

Массовые доли компонентов в исходной смеси:

$$w(\text{NCl}_3) = 2 \cdot 120.35 / 246.7 = \mathbf{97.6\%}$$

$$w(\text{H}_2) = 100 - 97.6 = \mathbf{2.4\%}.$$

6. Выразим энтальпию реакции $2\text{NCl}_3 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{HCl}$ через энергии связей:

$$\Delta_r H = 6E(\text{N-Cl}) + 3E(\text{H-H}) - E(\text{N}\equiv\text{N}) - 6E(\text{H-Cl})$$

$$E(\text{N-Cl}) = (-1066 - 3 \cdot 436 + 945 + 6 \cdot 432) / 6 = \mathbf{194 \text{ кДж/моль.}}$$

7. Рассчитаем энтальпию реакции $\text{NF}_3 + \text{F}_2 \rightarrow \text{NF}_5$ из средней энергии связи:

$$\Delta_r H = 3 \cdot 272 + 159 - 5 \cdot 160 = \mathbf{175 \text{ кДж/моль.}}$$

Получение пентафторида азота, таким образом, термодинамически **невозможно**.

Для расчёта энергии двух типов связей учтём, что две аксиальные связи в 1.16 раз длиннее, чем 3 экваториальных, а значит, согласно предложенной в тексте модели, $E_{\text{эkv}} = 1.16E_{\text{акс}}$.

Средняя энергия связи составляет 160 кДж/моль, то есть:

$$160 = \frac{3E_{\text{эkv}} + 2E_{\text{акс}}}{5} = \frac{3 \cdot 1.16E_{\text{акс}} + 2E_{\text{акс}}}{5} = 1.096E_{\text{акс}}$$

$$E_{\text{акс}} = \mathbf{146 \text{ кДж/моль}},$$

$$E_{\text{эkv}} = \mathbf{169 \text{ кДж/моль.}}$$

Система оценивания:

1	Уравнение реакции	1 балл
2	Форма молекулы	1 балл
3	Выбор типа полярности	1 балл
4	Уравнение реакции Энтальпия реакции	1 балл 1 балл
5	Использование для расчёта именно стехиометрической смеси Расчёт Q/m Расчёт массовых долей	1 балл 2 балла 1 балл
6	Энергия связи N-Cl	2 балла
7	Расчёт энтальпии реакции Указание на невозможность получения NF_5 Расчёт двух энергий связи – по 1 баллу	1 балл 1 балл 2 балла
	Всего:	15 баллов

Ф.И.О. участника (полностью) _____

<i>Экспериментальный тур Всероссийской олимпиады школьников по химии 2024-2025 уч. г. Региональный этап</i>										
<i>Теоретические вопросы (11 баллов)</i>			<i>Эксперимент (14 баллов)</i>							
A (2 б.)	B (1,5 б.)	B (7,5 б.)	<i>идентификация содержимого пробирок</i>							Повторная выдача вещества (–1,5 б. за каждое вещество или смеси)
			<i>1</i> (2 б.)	<i>2</i> (2 б.)	<i>3</i> (2 б.)	<i>4</i> (2 б.)	<i>5</i> (2 б.)	<i>6</i> (2 б.)	<i>7 (смесь)</i> (2 б.)	
<i>Итого за экспериментальный тур:</i> _____ <i>баллов</i> Член жюри: _____ (<i>подпись</i>) <i>Фамилия И.О.</i>										
<i>C выставленными баллами согласен (согласна):</i> _____ (<i>подпись</i>) <i>Фамилия И.О. участника</i>										

В **шести** пронумерованных пробирках Вам предоставлены *некоторые* из перечисленных ниже одиннадцати *твердых* веществ:

$$\text{CaCO}_3, \quad \text{BaCO}_3, \quad \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}, \quad \text{NaCl}, \quad \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \quad \text{NH}_4\text{Cl}, \\ \text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}, \quad \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}, \quad \text{Pb}(\text{NO}_3)_2, \quad \text{Na}_2\text{SO}_3, \quad \text{AgNO}_3.$$

В пробирке под номером «7» содержится *смесь двух твердых из перечисленных выше хлоридов.*

А) Некоторые из идентифицируемых веществ имеют тривиальные или минералогические названия. Попробуйте вспомнить их формулы.

– «Ляпис» _____ – «Нашатырь» _____

– «Галит»

Б) Навеску кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ массой 34,32 г нагрели в течение длительного времени при $\sim 200^\circ\text{C}$ до прекращения изменения массы. Масса твердого остатка после охлаждения в инертной атмосфере составила 12,88 г.

Напишите уравнение происходящей при этом реакции, а также вычислите число молекул кристаллизационной воды "x" в кристаллогидрате $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Приведите подробное решение; значение "x" приведите с точностью до сотых.

Ф.И.О. участника (полностью) _____

В) В таблице, выданной Вам в **Приложении**, обозначены **реакции [1-14]** и **вопрос [?]**. Приведите ответ на **вопрос [?]**, а также напишите уравнения **реакций [1-14]**. Обозначьте (при необходимости) признаки протекания этих реакций (выпадение осадка ($\downarrow$), его цвет; растворение осадка; изменение цвета раствора; выделение газа ($\uparrow$) и его запах и т.д.).

Полное заполнение таблицы в Приложении от Вас не требуется (оценивать ее не будут)!
Эта таблица может помочь Вам при дальнейшей идентификации веществ!

[?] Кратко объясните (не более 1-2 предложений), почему рН водного раствора хлорида натрия, приготовленного Вами в пробирке, не будет иметь теоретическое значение рН=7?

Поясните, написав уравнения реакций диссоциации [1] и частичного гидролиза [2] в ионном виде, почему водный раствор карбоната натрия имеет щелочную реакцию среды?

[1] _____

[2] _____

Поясните, написав уравнения реакций диссоциации [3] и частичного гидролиза [4] в ионном виде, почему при растворении $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ в воде может получиться «мутный» раствор?

[3] _____

[4] _____

Напишите уравнения реакций [5–14], обозначив все основные признаки их протекания

[5] _____

[6] _____

[7] _____

[8] _____

[9] _____

[10] _____

[11] _____

[12] _____

[13] _____

[14] _____

Приложение

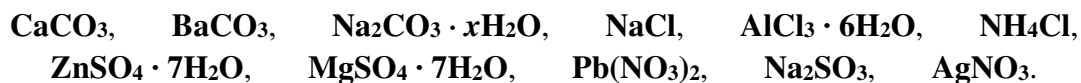
Приложение выдается каждому участнику на отдельном листе вместе с Листами 1.1 и 1.2;
оно остается у каждого участника во время всего экспериментального тура
(ответы участников на теоретические вопросы (А-В) оцениваются только на ранее заполненных и сданных Листах 1.1. и 1.2)

Таблица к практическому заданию

распознаваемое вещество реактив для распознавания	карбонат кальция	карбонат бария	карбонат натрия	хлорид натрия	хлорид алюминия	хлорид аммония	сульфат цинка	сульфат магния	нитрат свинца(II)	сульфит натрия	нитрат серебра
реакция среды в водном растворе (универсальный индикатор)			реакции [1, 2]	вопрос [?]	реакции [3, 4]						
разбавленный раствор серной кислоты			реакция [5]							реакция [13]	
разбавленный раствор гидроксида натрия					реакция [6] (недостаток раствора NaOH _{водн.})	реакция [7] (избыток раствора NaOH _{водн.} при t°)	реакция [8] (избыток раствора NaOH _{водн.})		реакция [12] (избыток раствора NaOH _{водн.})		реакция [14]
разбавленный раствор аммиака							реакция [9] (недостаток раствора NH _{3 водн.}) реакция [10] (избыток раствора NH _{3 водн.})	реакция [11] (избыток раствора NH _{3 водн.})			

Ф.И.О. участника (полностью) _____

В шести пронумерованных пробирках Вам предоставлены **некоторые** из перечисленных ниже одиннадцати **твердых** веществ:



В пробирке под номером «7» содержится **смесь двух твердых из перечисленных выше хлоридов**.

Дополнительно известно, что среди идентифицируемых веществ:

- присутствует только один хорошо растворимый в воде карбонат;
- отсутствуют нитраты и сульфиты.

Для идентификации содержимого каждой из пробирок Вы также можете использовать предоставленные дополнительные реактивы и лабораторное оборудование.

Дополнительные реактивы и лабораторное оборудование:

- 7 пипеток Пастера (для каждой идентифицируемой пробирки) – каждому участнику, (советуем сразу каждую из них пронумеровать маркером, чтобы не перепутать в дальнейшем);
- штатив с 10 пробирками для проведения качественных реакций – каждому участнику;
- разбавленный раствор (~0,1 М) серной кислоты (~30 мл) с пипеткой Пастера (подписанной Вами маркером " H_2SO_4 ") – каждому участнику;
- разбавленный раствор (~0,2 М) гидроксида натрия (~30 мл) с пипеткой Пастера (подписанной Вами маркером " NaOH ") – каждому участнику;
- 10 %-ый раствор аммиака (~30 мл) с пипеткой Пастера (подписанной Вами маркером " $\text{NH}_3 \text{ водн.}$ ") – каждому участнику;
- универсальная индикаторная бумага – одна туба на 3-4 участников (30-40 полосок по ~1 см);
- «маркер» – один на 3-4 участников;
- промывалка с дистиллированной водой (200-250 мл) – одна на 3-4 участников;
- водяная баня – одна на 3-4 участников;
- пробиркодержатель – 1-2 шт. на 3-4 участников.

Экспериментальное задание:

Используя предложенные Вам дополнительные реактивы и лабораторное оборудование, **экспериментально определите содержимое каждой из пробирок**.

Результат Вашего определения представьте ниже.

Пробирка [1]
Пробирка [2]
Пробирка [3]
Пробирка [4]
Пробирка [5]
Пробирка [6]
Пробирка [7] (смесь двух хлоридов)

РЕШЕНИЕ

(Ильин М.А., Теренин В.И., Романов А.С.)

А) Формулы веществ, для которых перечислены *тривиальные или минералогические* названия:

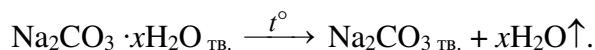
– «Ляпис» AgNO_3

– «Нашатырь» NH_4Cl

– «Галит» NaCl

– «Горькая соль» $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Б) Длительное нагревание кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ при $\sim 200^\circ\text{C}$ до прекращения изменения массы приводит к потере всех молекул кристаллизационной воды: температура довольно высокая, но не достаточная для термоллиза карбоната щелочного металла. Таким образом, образуется *безводный* карбонат натрия:



Следовательно, масса воды в кристаллогидрате равна потере массы: $34,32 - 12,88 = 21,44$ г.

Найдем массовую долю воды в кристаллогидрате, а затем число молекул воды в кристаллогидрате:

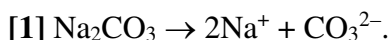
$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = 21,44 / 34,32 = 18,00x / (106,00 + 18,00 \cdot x)$$

$$x = 9,80.$$

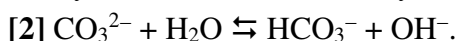
В)

[?] Хлорид натрия – соль, образованная «сильным» основанием (NaOH) и «сильной» кислотой (HCl), т.е. гидролиза этой соли в водном растворе нет. Однако в реальности его раствор не будет давать $\text{pH} = 7$, поскольку даже дистиллированная вода обычно имеет pH близкий к 5,5. *Это обусловлено присутствием углекислого газа (CO_2) в воздухе*, который имеет довольно хорошую растворимость в дистиллированной воде и во всех водных растворах.

При растворении в воде кристаллогидрат карбоната натрия (ионное соединение, хорошо растворимое в воде), практически полностью диссоциирует:

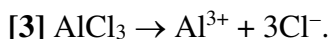


Карбонат натрия образован «сильным» основанием (NaOH) и «слабой» кислотой (" H_2CO_3 "), следовательно, эта соль подвержена *частичному гидролизу «по аниону» (только с участием одной молекулы H_2O !)*:

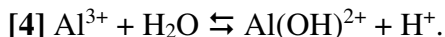


Водный раствор карбоната натрия имеет щелочную реакцию среды.

При растворении в воде хлорида алюминия он тоже практически полностью диссоциирует:

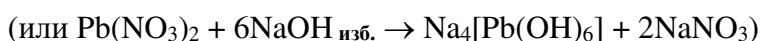
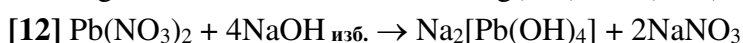
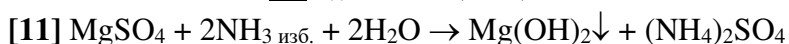
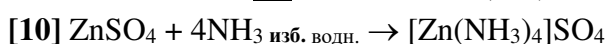
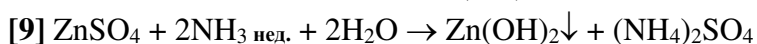
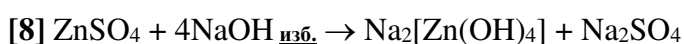
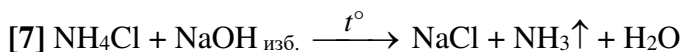
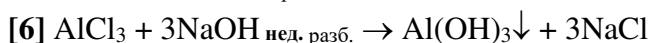
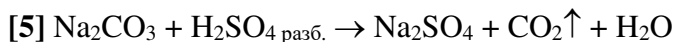


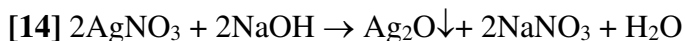
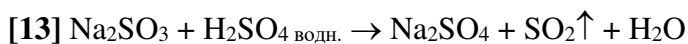
Эта соль образована «сильной» кислотой (HCl) и «слабым» основанием ($\text{Al}(\text{OH})_3$), следовательно, она подвержена *частичному гидролизу «по катиону»*:



Поэтому при растворении хлорида алюминия в воде вполне *могут* образоваться коллоидные растворы основных солей.

Уравнения реакций [5]–[14] с указанием их основных признаков.





Экспериментальное задание:

Существует несколько вариантов решения этой задачи. Ниже приведен один из возможных.

Заметим, что среди идентифицируемых веществ в пробирках точно нет карбонатов кальция и бария, поскольку они плохо растворимы в воде.

Среди идентифицируемых веществ нет нитратов и сульфитов, т.е. Na_2SO_3 , AgNO_3 и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Таким образом, список возможных веществ в пробирках **1–6** становится равен числу идентифицируемых пробирок (кроме пробирки «7» – в которой находится смесь хлоридов):



Растворим в минимальном (2–4 мл) количестве дистиллированной воды каждой из солей в пробирках 1–6 (*аккуратно при перемешивании*). При необходимости – для растворения можно еще немного добавить (*при перемешивании по каплям*) дистиллированной воды.

Далее в решении приводятся формулы солей без молекул кристаллизационной воды.

Среди полученных прозрачных растворов с помощью универсальной индикаторной бумаги можно сразу определить **Na_2CO_3** – *только его раствор дает щелочную реакцию среды*.

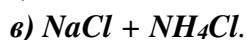
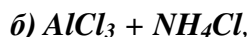
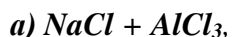
Отметим, в каких пробирках при растворении твердых солей могли получиться «мутные» растворы (это нам указывает на частичный гидролиз «по катиону»; т.е., на возможность присутствия в этих пробирках хлорида алюминия, сульфата цинка или сульфата магния).

В любом случае, к части идентифицируемых растворов в пробирках **1–6** добавим *по каплям* водный раствор гидроксида натрия. Отметим, что в трех пробирках *сначала наблюдается* выпадение гелеобразных осадков (*при добавлении раствора щелочи по каплям!!!*). Прибавляя *избыток щелочи* к этим осадкам, можем наблюдать их растворение в двух пробирках, что свидетельствует о нахождении в них **AlCl_3** и **ZnSO_4** . В третьей пробирке осадок не растворился, что свидетельствует о наличии в пробирке **MgSO_4** .

Отличить соль алюминия от соли цинка можно с помощью водного раствора аммиака. Для этого к испытуемым растворам необходимо добавить избыток водного раствора аммиака – в пробирке с **AlCl_3** образуется осадок гидроксида, который не растворяется при добавлении избытка раствора аммиака (*он остается на стенках пробирки виде коллоидных частиц даже при большом избытке раствора аммиака*). В пробирке с **ZnSO_4** первоначально образовавшийся осадок $\text{Zn}(\text{OH})_2$ полностью растворяется при добавлении избытка раствора аммиака.

Теперь, из пробирок **1–6**, осталось отличить хлориды натрия и аммония. Конечно, можно воспользоваться просто оценкой pH их растворов: хлорид аммония имеет кислую среду. Для проверки, добавим в обе пробирки раствор щелочи, нагреем на водяной бане и поднесем влажную полоску универсальной индикаторной бумажки. Там, где над краем пробирки (*не касаясь пробирки!*) влажная индикаторная бумажка окрасилась в синий цвет – выделяется аммиак, а значит – находится **NH_4Cl** .

Теперь определим содержимое пробирки «7». Поскольку по условию в этой пробирке может быть смесь двух хлоридов, возможны варианты:



Растворим содержимое этой пробирки, а затем добавим *по каплям (аккуратно)* раствор NaOH .

Если сразу наблюдается выпадение осадка, который затем растворяется при добавлении избытка щелочи – следовательно, в смеси точно содержится **AlCl_3** .

Наличие в смеси NH_4Cl можно проверить нагрев испытуемый щелочной раствор на водяной бане – над краем пробирки (*не касаясь пробирки!*) влажная индикаторная бумажка при этом должна окраситься в синий цвет – выделяется аммиак.

Вывод о составе в смеси хлоридов в пробирке «7» можно сделать на основании следующих наблюдениях:

- если при добавлении раствора щелочи по каплям образовался осадок, который затем растворился в избытке ее раствора, а далее при нагревании не идентифицировалось выделение аммиака (влажная индикаторная бумага *над пробиркой (не касаясь пробирки!)* не окрашивалась в синий цвет), следовательно – представлена смесь $\text{NaCl} + \text{AlCl}_3$;
- если при добавлении раствора щелочи по каплям образовался осадок, который затем растворился в избытке ее раствора, а далее при нагревании на водяной бане идентифицировалось выделение аммиака (влажная индикаторная бумага *над пробиркой (не касаясь пробирки!)* окрасилась в синий цвет), следовательно – представлена смесь $\text{AlCl}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$;
- если при добавлении раствора щелочи по каплям не наблюдалось выпадение осадка, но при нагревании на водяной бане идентифицировалось выделение аммиака (влажная индикаторная бумага *над пробиркой (не касаясь пробирки!)* окрасилась в синий цвет), следовательно – представлена смесь $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$.

Система оценивания:

- А) Формулы тривиальных или минералогических названий 0,5 б. $\times 4 = 2$ балла
- Б) Уравнение реакции нагревания $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ тв. (с образованием Na_2CO_3 безводн.) 0,5 балла
расчет значения "x" в пределах [9,75–9,85] 1 балл
- В) "?" любое разумное объяснение, связанное с поглощением CO_2 из воздуха 0,5 балла
Уравнения реакций [1–14] 0,5 б. $\times 14 = 7$ баллов
(уравнения *частичного* гидролиза [2] или [4]
" $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 (\text{CO}_2)$ " или " $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3$ " оцениваются в 0 баллов)
(за неверные коэффициенты в уравнениях реакций [1– 14] – 0,25 б. за каждое уравнение)
- Идентификация каждой из пробирок 1-7 2 б. $\times 7 = 14$ баллов
- Повторная выдача идентифицируемого вещества (или смеси) –1,5 балла
(за каждое вещество или смесь)
- Всего** **25 баллов**