

ТЕКСТЫ ОЛИМПИАДНЫХ РЕШЕНИЙ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ТУРА РЕГИОНАЛЬНОГО ЭТАПА
ВСЕРОССИЙСКОЙ ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ
(для жюри)

2017–2018

Оглавление

Девятый класс (Саморукова О. Л.).....	3
Десятый класс (Саморукова О.Л., Апяри В.В.).....	6
Одиннадцатый класс (Саморукова О. Л.)	8

Девятый класс (Саморукова О. Л.)

1. Определение склянок с кислотой и щелочью

В две чистые пробирки отбираем по 5-10 капель растворов из каждой склянки и добавляем в каждую пробирку по каплям раствор NaHCO_3 . В склянке с кислотой будет наблюдаться выделение газа:



или



В склянке со щелочью видимых изменений наблюдаться не будет.

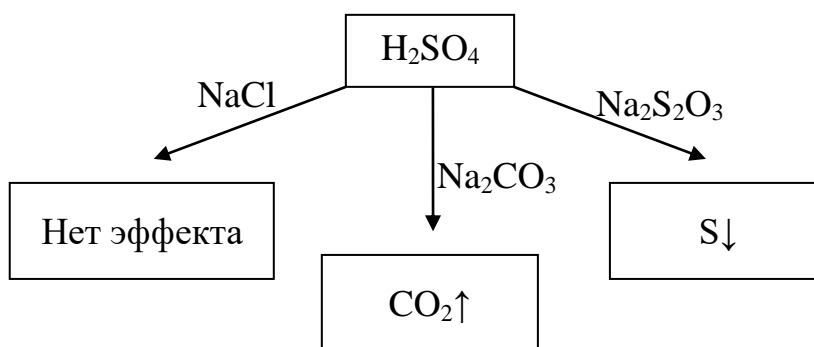
2. Ход анализа

2.1. Изучение растворимости солей в воде

В шесть чистых пробирок переносим шпателем небольшое количество солей и добавляем дистиллированную воду. В трех пробирках соли растворятся, а в трех - нет. Из таблицы растворимости найдем, что не растворяются в воде PbSO_4 , CaCO_3 , $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$.

2.2. Идентификация солей растворимых в воде

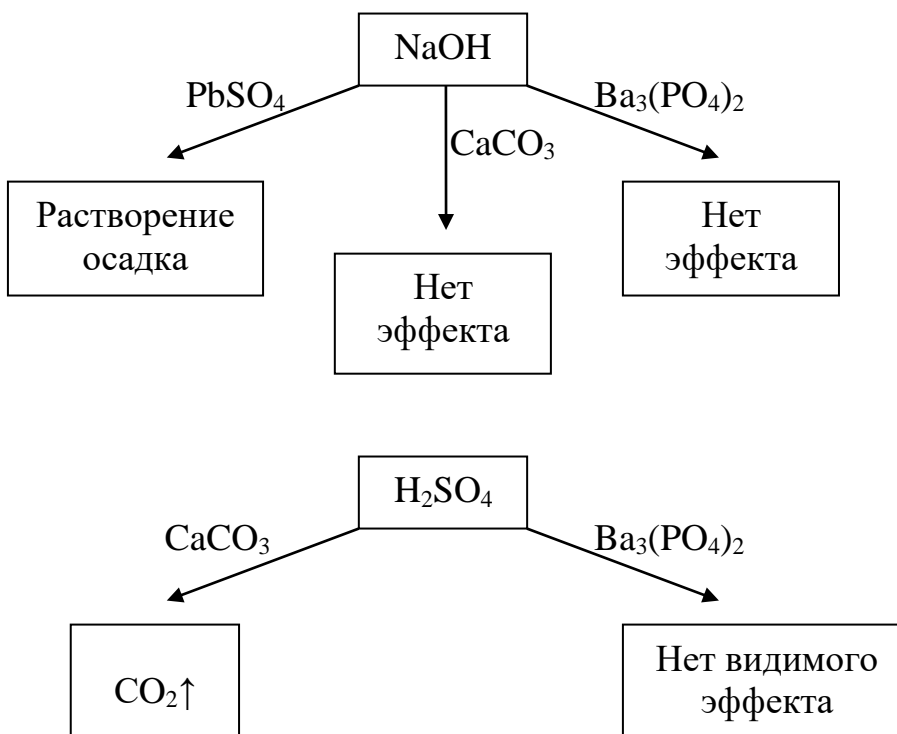
К растворам солей в трех пробирках по каплям добавляем раствор H_2SO_4 . Наблюдаем за эффектами реакций. В пробирке, где был раствор NaCl , никаких изменений наблюдаться не будет. В пробирке, где был раствор Na_2CO_3 , будет наблюдаться выделение газа. В пробирке, где был раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, будет наблюдаться помутнение (светло-желтого цвета) за счет выделения S , на стенках пробирки со временем образуется желтый налет серы; возможно выделение газа с резким запахом. При добавлении к растворам вышеперечисленных солей раствора щелочи видимых изменений наблюдаться не будет. Таким образом, мы идентифицируем соли: NaCl , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2CO_3 .



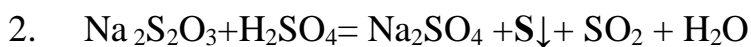
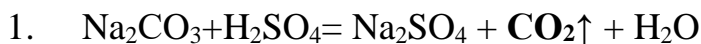
2.3. Идентификация солей нерастворимых в воде

Для выполнения обнаружения к имеющимся взвесьям солей в воде добавим по каплям $NaOH$. В пробирке с $PbSO_4$ отметим растворение осадка. В две чистые пробирки внесем шпателем небольшое количество неидентифицированных твердых солей и прибавим несколько капель H_2SO_4 . В пробирке, где был $CaCO_3$, будем наблюдать вспенивание. В другой пробирке, содержащей $Ba_3(PO_4)_2$, видимых изменений наблюдаться не будет.

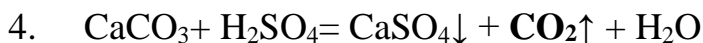
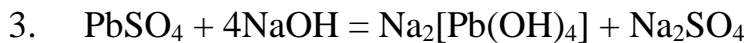
Таким образом, мы идентифицируем соли: **$PbSO_4$, $CaCO_3$ и $Ba_3(PO_4)_2$** .



2.4. Уравнения реакций:



светло-желтая муть и, возможно, пузырьки газа.

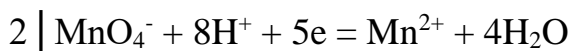
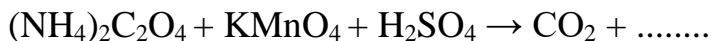


Система оценивания:

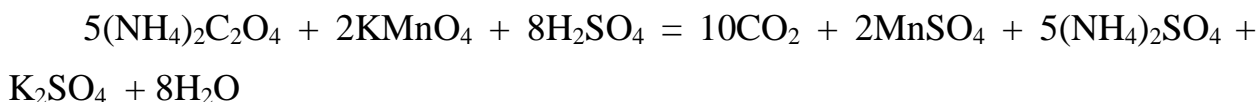
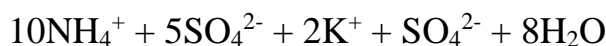
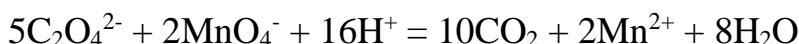
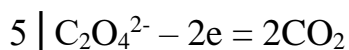
1. Определение кислоты и щелочи - 2балла	4 балла
Уравнение реакции – 2 балла	
2. Уравнения реакций открытия солей - 4×3балла	12 баллов
3. Открытие индивидуальных солей - 6×4балла	24 балла
ИТОГО:	40 баллов

Десятый класс (Саморукова О.Л., Апяри В.В.)

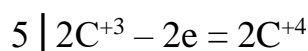
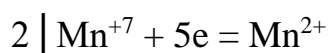
1. Уравнение реакции, протекающей при титровании:



+



ИЛИ



...



2. Поскольку из уравнения реакции видно, что $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ реагирует с KMnO_4 в мольном соотношении 5 : 2, то:

$$\frac{\nu((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4)}{\nu(\text{KMnO}_4)} = \frac{c((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V_{\text{аликвоты}}}{c(\text{KMnO}_4) \cdot V_{\text{T}}} = \frac{5}{2}.$$

где:

$V_{\text{аликвоты}}$ – объем раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$

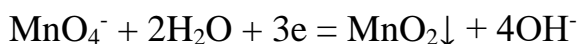
V_{T} – средний объем раствора титранта (KMnO_4).

Отсюда:

$$c(\text{KMnO}_4), \text{M} = \frac{c\left(\frac{\nu(\text{FeSO}_4)}{\nu(\text{KMnO}_4)}\right)}{5 \cdot V_{\text{T}}} = \frac{c(\text{FeSO}_4) \cdot V_{\text{аликвоты}}}{c(\text{KMnO}_4) \cdot V_{\text{T}}} = \frac{0,0250\text{M} \cdot 10\text{мл} \cdot 2}{5 \cdot V_{\text{T}, \text{мл}}} = \frac{0,1}{V_{\text{T}, \text{мл}}}.$$

Таким образом, зная объем титранта, можно рассчитать точную концентрацию KMnO_4 .

3. Кислота необходима для обеспечения количественного перехода Mn(V) в Mn(II) . В менее кислых средах будет наблюдаться образование осадка MnO_2 , что привнесет значительные ошибки в определение концентрации титранта:



4. При хранении водного раствора KMnO_4 происходит его медленное взаимодействие с водой по уравнению:



5. Проведем титрование по указанной методике, **рассчитаем средний объем титранта, V_T** , пошедший на титрование аликвоты $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, и далее – концентрацию KMnO_4 по указанной выше формуле.

Система оценивания

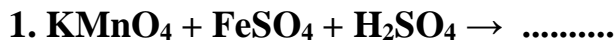
- | | |
|---|------------------|
| 1. Уравнение реакции, протекающей при титровании | 4 балла |
| 2. Вывод формулы (принимается как формула в общем виде, так и с конкретными числовыми коэффициентами) | 3 балла |
| 3. Объяснение необходимости добавления кислоты | 1 балл |
| 4. а) Указание на взаимодействие KMnO_4 с водой – 1 балл
б) Уравнение реакции – 1 балл | 2 балла |
| 5. Точность определения концентрации KMnO_4 участником в баллах оценивается, исходя из абсолютной погрешности (ΔV_T , мл), то есть разницы между величиной среднего объема титранта, полученной участником, и истинным значением (с точностью до сотых долей мл). Если абсолютная погрешность составляет меньше 0,15 мл, то выставляется 30 баллов, если больше 1 мл, выставляется 5 баллов. В остальных случаях оценка определяется по формуле: | 30 баллов |

$$\text{Балл} = 30 \cdot (1.15 - \Delta V_T),$$

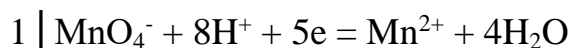
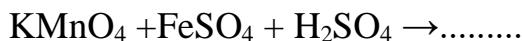
с округлением до ближайшего целого или полуцелого значения по правилам математики.

Одиннадцатый класс (Саморукова О. Л.)

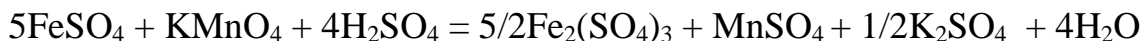
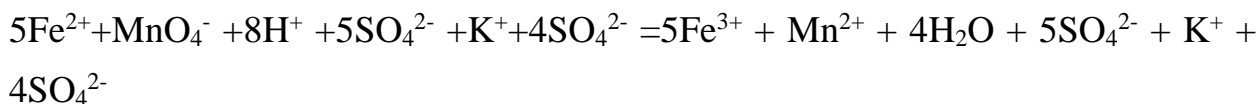
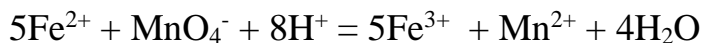
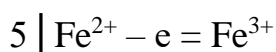
1. Уравнения реакций



Коэффициенты в данном уравнении могут быть расставлены методом электронно-ионного или электронного баланса:



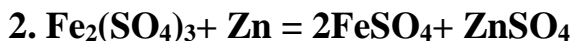
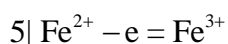
+



ИЛИ



+



2. Формулы расчета

Расчет концентрации FeSO_4

Поскольку из уравнения реакции видно, что FeSO_4 реагирует с KMnO_4 в мольном соотношении 5 : 1, то:

$$\frac{\nu(\text{FeSO}_4)}{\nu(\text{KMnO}_4)} = \frac{c(\text{FeSO}_4) \cdot V_{\text{аликвоты}}}{c(\text{KMnO}_4) \cdot V_{\text{T}}} = \frac{5}{1}$$

где:

$V_{\text{аликвоты}}$ – объем раствора FeSO_4 , 10 мл

V_{T} – средний объем раствора титранта (KMnO_4).

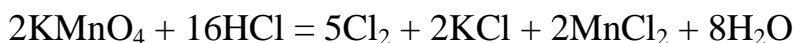
Отсюда:
$$c(FeSO_4) = \frac{5 \cdot c(KMnO_4) \cdot V_{T1}}{V_{\text{аликвоты}}}$$

Концентрацию Fe(III) можно найти, пользуясь аналогичной формулой и подставив вместо V_T – разницу средних объемов титранта при титровании по методике 2 (V_{T2}) и методике 1 (V_{T1}). С учетом того, что 1 формульная единица $Fe_2(SO_4)_3$ содержит 2 атома железа, окончательная формула будет иметь вид:

$$c(Fe_2(SO_4)_3) = \frac{5 \cdot c(KMnO_4) \cdot (V_{T2} - V_{T1})}{2 \cdot V_{\text{аликвоты}}}$$

3. Ответ на вопрос

Титрование в среде HCl проводить нельзя, так как $KMnO_4$ взаимодействует с HCl с выделением Cl_2 , что приведет к погрешностям определения.

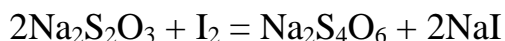


4. Альтернативная схема анализа

Рассмотрим перечень предлагаемых реактивов для построения альтернативной схемы анализа. В него входит раствор крахмала, KI и $Na_2S_2O_3$. Это стандартный набор реактивов для иодометрии – способа определения окислителей, способных окислить I^- до I_2 . Поскольку по условиям альтернативная схема должна использовать окислительные свойства железа(III), то речь идет об иодометрическом определении железа(III). Для того, чтобы определять этим способом железо(II), его нужно предварительно окислить, используя H_2O_2 из списка реактивов. Серная кислота дана для обеспечения требуемой кислотности при окислении железа(II) до железа(III) и при проведении иодометрического титрования.

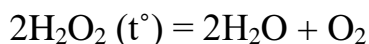
Таким образом, альтернативная схема анализа включает следующие позиции:

- 1) Определение содержания железа (III) в анализируемом растворе:
 - а) окисление иодид-иона ионами Fe^{3+} в кислой среде;
 - б) титрование выделившегося иода тиосульфатом натрия в кислой среде с использованием в качестве индикатора крахмала.



2) Окисление FeSO_4 до $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ перекисью водорода в кислой среде.

Удаление избытка перекиси водорода кипячением.



3) Определение общего содержания железа (после окисления пробы перекисью):

а) окисление иодид-иона ионами Fe^{3+} в кислой среде;

б) титрование выделившегося иода тиосульфатом натрия в кислой среде с использованием в качестве индикатора крахмала.

5. Выполнение определения

Проведем титрование по указанным методикам, **рассчитаем средние объемы титранта, V_{T1} и V_{T2}** , пошедшие на титрование железа(II) и общего железа соответственно, и далее – концентрацию железа(II) и железа(III) по указанным выше формулам.

Система оценивания:

1.	Уравнения реакций (2 реакции по 2б)	4 балла
2.	Вывод формул (2 формулы по 1б)	2 балла
3.	Ответ на вопрос с уравнением реакции (ответ + р-ция по 1б)	2 балла
4.	Альтернативная схема определения	2 балла
5а.	Точность определения объема титранта, V_{T1}* (за каждые 2 % ошибки оценка снижается на 1б., но не более чем на 10 баллов)	15 баллов
5б.	Точность определения объема титранта, V_{T2}* (за каждые 2 % ошибки оценка снижается на 1б., но не более чем на 10 баллов)	15 баллов
	ИТОГО:	40 баллов

* – 1. До текущего года, школьникам, после ответа на теоретические вопросы предоставлялась методика титрования и готовая формула для

расчета концентрации титруемого раствора. В прошлом году во многих регионах участникам не предоставлялась подобная информация.

2. В этом году участнику олимпиады даются **методики** титрования в условии, но предлагается самостоятельно написать химические уравнения реакций титрования и затем вывести формулу для расчета концентраций железа. Если он вывел неправильную формулу, то, согласно системе оценивания, он теряет максимум 2 балла. Если он не смог вывести правильную формулу для расчета, то, естественно, он не сможет получить правильную концентрацию перманганата и будет наказан дважды за одну и ту же ошибку. Поэтому участник должен представить члену жюри средние объемы титранта, которые и будут оцениваться.