

**Муниципальный этап Всероссийской олимпиады школьников по химии  
2021-2022 учебный год  
Экспериментальный тур (4 часа)**

**11 класс**

**Задание:**

В 10 пронумерованных пробирках выданы растворы следующих индивидуальных соединений:

KI, NaOH, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaNO<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, [Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub>.

Кроме этого, на столах имеется следующий набор веществ или их растворов: CaCO<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, NaHCO<sub>3</sub>, NaOH, ZnO. Предложите реактив, синтезируемый с использованием некоторых из этих веществ и представляющий собой раствор индивидуального вещества, который позволит идентифицировать все соединения в пронумерованных пробирках (для идентификации каждого из соединений можно использовать только синтезированный вами реактив, использовать другие выданные вещества или другие растворы в пронумерованных пробирках в качестве реагентов нельзя). **Напишите формулу реактива и покажите ее преподавателю.** Опишите последовательность Ваших действий при синтезе реактива и наблюдаемые явления. Напишите уравнение реакции синтеза. Напишите уравнения взаимодействия реактива с идентифицируемыми соединениями (там, где это важно, укажите, что находится в избытке, а что – в недостатке). Зафиксируйте Ваши наблюдения. Решение представьте в виде таблицы:

№ пробирки	Наблюдения при добавления реактива	Уравнения реакции		Идентифицированное соединение

**Реактивы и оборудование на каждого участника**

**Реактивы:** CaCO<sub>3</sub> (тв.), Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (тв.), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5 %), HCl (5 %), NaHCO<sub>3</sub> (тв.), NaOH (5 %), ZnO (тв.)

**Оборудование:** штативы с пробирками (10 пробирок с растворами и 10 чистых пробирок), 2 пипетки, стакан на 50 – 100 мл с дистиллированной водой (для промывания пипеток), пустой стакан на 50 – 100 мл и стеклянная палочка для синтеза реактива

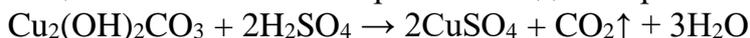
**Решение.**

Проанализировав набор предлагаемых веществ для синтеза реактива, попытаемся понять, что он из себя представляет. В условии задачи о реактиве говорится как о растворе индивидуального вещества. Из предложенных для синтеза веществ можно получить следующие хорошо растворимые соединения: CaCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, NaCl, ZnCl<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>[Zn(OH)<sub>4</sub>], а также малорастворимый CaSO<sub>4</sub>. Чтобы можно было различить 10 выданных соединений, реактив должен давать характерную реакцию как минимум с 9-тью из них. Значит продукты должны отличаться не только по состоянию в растворе (газ, осадок), но и по цвету. Из возможных реактивов такое различие характерно только для соединений меди. Поэтому приходим к выводу, что мы должны синтезировать CuCl<sub>2</sub> или CuSO<sub>4</sub>. При этом CuCl<sub>2</sub> не позволит различить BaCl<sub>2</sub> и Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, а CuSO<sub>4</sub> – позволит.

Окончательный вывод – мы должны синтезировать CuSO<sub>4</sub>.

**Синтез реактива.**

Сульфат меди (II) может быть получен путем взаимодействия двух из выданных вещества – основного карбоната меди и серной кислоты – по реакции:



Для этого добавим к раствору серной кислоты избыток основного карбоната меди.

Наблюдаем выделение газа и растворение основного карбоната меди с образованием голубого раствора сульфата меди. После прекращения выделения газа сольем раствор с осадка.

Идентификация соединений.

Идентификацию соединений можно проводить в произвольном порядке. Для ее осуществления будем прибавлять по 1 – 2 капли реактива к 1 – 2 миллилитрам идентифицируемых растворов (недостаток реактива); там, где наблюдаемых при этом эффектов недостаточно для надежной идентификации (например, реакция с тиосульфатом), будем прибавлять к 1 – 2 миллилитрам реактива 1 – 2 капли анализируемого раствора (избыток реактива). Заполним таблицу:

№ пр об ир ки	Наблюдения при добавлении реактива	Уравнение реакции	Идентифицированное соединение
1	Бурое окрашивание раствора, выпадение белого осадка (цвет виден после отстаивания)	$2\text{CuSO}_4 + 4\text{KI} \rightarrow 2\text{CuI}\downarrow + \text{I}_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4$	KI
2	Выпадение синего осадка	$\text{CuSO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$	NaOH
3	Выпадение голубого осадка, через некоторое время наблюдаем медленное выделение газа (в виде пузырей в осадке, осадок всплывает)	$2\text{CuSO}_4 + 4\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3\downarrow + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	NaHCO <sub>3</sub>
4	Выпадение черного осадка	$\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{CuS}\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$	Na <sub>2</sub> S
5	При недостатке реактива – образование бесцветного раствора, при избытке – зеленого*	а) $2\text{CuSO}_4$ (недост.) + $6\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Na}_3[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ (бесцветный) + $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ + $2\text{Na}_2\text{SO}_4$ ** б) $\text{CuSO}_4$ (изб.) + $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Na}_2[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ (зеленый) + $\text{Na}_2\text{SO}_4$	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
6	Интенсивное зеленое окрашивание раствора	$\text{CuSO}_4 + 6\text{NaNO}_2 \rightarrow \text{Na}_4[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6] + \text{Na}_2\text{SO}_4$	NaNO <sub>2</sub>
7	Выпадение обильного белого осадка	$\text{CuSO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow + \text{CuCl}_2$	BaCl <sub>2</sub>
8	Замедленное (через 10 – 15 мин) выпадение кристаллического осадка	$\text{CuSO}_4 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{CaSO}_4\downarrow + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
9	При недостатке реактива – интенсивное васильковое	а) $\text{CuSO}_4$ (недост.) + $4\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ б) $\text{CuSO}_4$ (изб.) +	NH <sub>3</sub>

	окрашивание, при избытке – выпадение голубого осадка*	$2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	
10	Появление василькового окрашивания и выпадение белого осадка	$\text{CuSO}_4 + 2[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 + 2\text{Zn}(\text{OH})_2\downarrow + 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$

\*Допускается написание одного из двух уравнений. \*\*Допускается также написание формул комплексных соединений  $\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$  и  $\text{Na}_5[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$ . Реактивы оборудование и методические указания (для организаторов).

Реактивы: В пронумерованные пробирки помещают 5 % растворы KI, NaOH,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  (методику получения см. в разделе методические указания) и 20 % раствор  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . По 5 мл каждого раствора на человека. Также в подписанных бюксах выдаются твердые вещества  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  (при отсутствии в наличии см. методику получения в разделе методические указания),  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{ZnO}$  (на 4 человека из расчета по 3 – 4 г на человека) и в склянках – 5 %-ные растворы  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{NaOH}$  (на 4 человека из расчета по 20 мл на человека).

Оборудование (на одного человека, если не указано иное): Штатив с пробирками (10 пробирок с растворами и 10 чистых пробирок), 2 пипетки с резиновыми наконечниками, стакан на 50-100 мл с дистиллированной водой (для промывания пипеток), пустой стакан на 50 – 100 мл и стеклянная палочка для синтеза реактива, бюксы с твердыми веществами (1 шт.) и колбы для растворов реактивов (1 шт.).

Методические указания: После установления формулы реактива участник подходит к преподавателю и показывает формулу. Преподаватель извещает участника о правильности предположения. Если предположение правильное, участнику выставляется максимальный балл в соответствии с п. 1 системы оценивания; в случае неправильного предположения участник по этой позиции получает 0 баллов, при этом ему сообщают правильную формулу реактива. Участников желательно предупредить, что в случае необходимости они могут вымыть использованные пробирки водопроводной водой, после чего обязательно ополоснуть их дистиллированной (емкости с дистиллированной водой следует разместить возле раковины). Также желательно проинформировать школьников о том, что выданный им стакан с дистиллированной водой необходим для промывания пипетки. Соответствующую этикетку можно наклеить непосредственно на стакан. Раствор  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  готовят путем прибавления концентрированного раствора аммиака к 5 %-ному раствору сульфата цинка. Выделяющийся после прибавления первых порций аммиака осадок гидроксида цинка растворяют в избытке аммиака. Однако не следует допускать большого избытка последнего. Поэтому не нужно добиваться полного растворения осадка. После растворения основной массы осадка суспензию разделить отстаиванием, затем слить прозрачную надосадочную жидкость и использовать в задаче. Участникам следует выдавать свежеприготовленный раствор. При отсутствии в наличии основного карбоната меди (патины), он может быть получен по следующей методике: В фарфоровой ступке равномерно смешивают 125 г тонко растертой сухой соли  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и 95 г тонко растертого сухого  $\text{NaHCO}_3$ . Полученную смесь вносят небольшими порциями при быстром перемешивании в 1 л кипящей воды, находящейся в стакане емкостью 2 л. В результате выделения  $\text{CO}_2$

раствор вспенивается. Очередную порцию смеси вносят лишь после того, как поверхность воды освободится от пены. В конце реакции смесь кипятят 10 – 15 мин. Получается быстро оседающая суспензия основного карбоната меди. После отстаивания осадок промывают водой декантацией до отрицательной реакции промывных вод на  $\text{SO}_4^{2-}$  (проба с раствором  $\text{BaCl}_2$ ), затем отсасывают на воронке Бюхнера. Препарат сушат сначала между листами фильтровальной бумаги, затем при 80 – 100 °С. Выход: 48 – 50 г.

**Система оценивания.**

1. Правильность установления реактива для идентификации соединений (баллы выставляются сразу же после сообщения участником формулы реактива) 4 б
2. Запись методики синтеза реактива и наблюдений при синтезе 2 б
3. Уравнение синтеза реактива 2 б
4. Фиксирование наблюдений при идентификации соединений 2 б
5. Правильность идентификации соединений (по 1 б за каждое соединение) 10 б
6. Уравнения реакций идентификации (по 1 б за каждое уравнение), (если приведено несколько уравнений реакций, например, при избытке и недостатке реактива – считать как одно)

Итого: 30 баллов