

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
(основной комплект)

для жюри

2 тур

2020–2021

Оглавление

Решения задач экспериментального тура	3
Девятый класс (авторы: Апяри В.В., Теренин В.И.).....	3
Десятый класс (авторы: Апяри В.В., Теренин В.И.)	6
Одиннадцатый класс (авторы: Апяри В.В., Теренин В.И.)	8

Решения задач экспериментального тура

Девятый класс (авторы: Апяри В.В., Теренин В.И.)

1. Заполним таблицу:

	Na ₂ CO ₃	KCl	BaCl ₂	AlCl ₃	ZnSO ₄	Pb(NO ₃) ₂
HCl	↑	—	—	—	—	↓
H ₂ SO ₄	↑	—	↓	—	—	↓
NH ₃ ·H ₂ O	—	—	—	↓	↓ р. в изб.	↓

2. Уравнения реакций:

- 1) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{HCl}$
- 4) $\text{AlCl}_3 + 3\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NH}_4\text{Cl}$
- 5) $\text{ZnSO}_4 + 2\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O} (\text{недост.}) = \text{Zn}(\text{OH})_2\downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- 6) $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O} (\text{изб.}) = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
или $\text{ZnSO}_4 + 4\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O} (\text{изб.}) = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$
- 7) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{HCl} = \text{PbCl}_2\downarrow + 2\text{HNO}_3$
- 8) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{PbSO}_4\downarrow + 2\text{HNO}_3$
- 9) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O} = \text{Pb}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$

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

1) Исходя из заполненной нами таблицы, заметим, что HCl позволяет сразу однозначно идентифицировать два вещества – Na₂CO₃ и Pb(NO₃)₂. Поэтому начнем идентификацию с помощью именно этого реактива. Перенесем в 6 чистых пробирок по несколько капель идентифицируемых растворов и добавим по несколько капель HCl. В пробирке, где наблюдается выделение газа (*реакция 1*), был Na₂CO₃. А в пробирке, где выпал белый

осадок (*реакция 7*) – **Pb(NO₃)₂**. В других 4 пробирках изменений не наблюдаем.

2) К растворам в этих 4 пробирках добавим H₂SO₄. В одной пробирке наблюдаем выпадение белого осадка (*реакция 3*). Это может быть только BaSO₄. Значит, в данной пробирке присутствовал **BaCl₂**.

3) Осталось нераспознанными три вещества – KCl, AlCl₃ и ZnSO₄. Для их идентификации перенесем по несколько капель соответствующих исходных растворов в чистые пробирки и будем прибавлять по каплям NH₃·H₂O, каждый раз перемешивая содержимое и следя за происходящим. В пробирке, где наблюдается выпадение осадка (*реакция 5*) и дальнейшее его растворение при добавлении избытка NH₃·H₂O (*реакция 6*), был **ZnSO₄**. В пробирке, где осадок выпадает (*реакция 4*), но не растворяется в избытке реактива, присутствовал **AlCl₃**. В пробирке, где изменений не наблюдается, находится **KCl**.

4. Прежде всего заметим, что не все соли предложенного набора способны сосуществовать в растворе. Например, Pb(NO₃)₂ не может сосуществовать в растворе ни с одной другой солью. Значит, его можно сразу исключить из рассмотрения.

При идентификации смесей будем руководствоваться планом, аналогичным вышеописанному, начиная с п. 2 (п. 1 теряет смысл, так как Pb(NO₃)₂ в смесях отсутствует, а Na₂CO₃ может быть идентифицирован с помощью H₂SO₄ с тем же успехом, что и с помощью HCl):

Перенесем в 2 чистые пробирки по несколько капель идентифицируемых смесей и добавим по несколько капель H₂SO₄. В одной пробирке наблюдается выделение газа (*реакция 2*). Значит, одним из компонентов является **Na₂CO₃**. Заметим, что Na₂CO₃ не может сосуществовать в растворе ни с одной другой солью, кроме **KCl** – значит, это и есть второй компонент данной бинарной смеси.

В другой пробирке наблюдаем выпадение осадка (*реакция 3*). Значит, одним из компонентов этой смеси является **BaCl₂**. Для обнаружения второго компонента (которым может быть только KCl и AlCl₃) перенесем в чистую пробирку несколько капель данной смеси и добавим NH₃·H₂O. Наблюдаем выпадение осадка (*реакция 4*). Значит, вторым компонентом является **AlCl₃**.

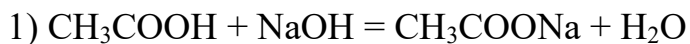
Система оценивания

1. Заполнение таблицы – 18 ячеек по 0,5 б	9 баллов
2. Уравнения реакций – 9 уравнений по 1 б (если неверно уравнены – по 0,5 б)	9 баллов
3. Идентификация веществ – 6 веществ по 2,5 б	15 баллов
4. Идентификация бинарных смесей – 2 смеси по 3,5 б	7 баллов
ИТОГО	40 баллов

В случае, если участнику понадобится дополнительное количество реактива, долив реактива производится 1 раз (в 1 соответствующую склянку) без штрафа, в последующих случаях – со штрафом 2 балла. Таким образом, если необходим долив *n* склянок, штраф составляет 2(*n*-1) баллов, но не более 8 баллов.

Десятый класс (авторы: Апяри В.В., Теренин В.И.)

1. Обе кислоты являются достаточно сильными, чтобы в присутствии индикатора фенолфталеин титроваться, полностью переходя в соответствующие средние соли:



2. Для метилового оранжевого переход окраски наблюдается в кислой среде, которая соответствует значительному количеству неоттитрованных слабых кислот. Поэтому погрешность определения содержания кислот с этим индикатором будет очень большой. Альтернативное объяснение может состоять в том, что продукты титрования – средние соли слабых кислот – дают слабощелочную среду. Из этих соображений для титрования нужно выбирать такой индикатор, который меняет окраску в слабощелочной среде, обеспечивая таким образом прекращение титрования вблизи точки эквивалентности (рН, при котором титруемое вещество и добавленный титрант находятся в стехиометрическом соотношении).

3. Выведем требуемую формулу для щавелевой кислоты. По уравнению реакции $\frac{\nu_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{1} = \frac{\nu_{\text{NaOH}}}{2}$, где ν – количества соответствующих веществ, *моль*, в колбе для титрования. Тогда концентрация кислоты в растворе, *моль/л*, будет равна $c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{\nu_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_a} = \frac{\nu_{\text{NaOH}}}{2V_a} = \frac{c_{\text{NaOH}}V_{\text{NaOH}}}{2V_a}$. Масса кислоты в колбе может быть рассчитана как $m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_k = \frac{M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} V_k}{2V_a}$. Для уксусной кислоты формула не будет содержать коэффициент «2» в знаменателе, так как соответствующая реакция протекает в стехиометрии (1:1): $m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{M_{\text{CH}_3\text{COOH}} c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} V_k}{V_a}$.

Система оценивания

1. Уравнения реакций – 2 уравнения по 1 б 2 балла
2. Обоснование невозможности использования метилового оранжевого 2 балла
3. Вывод формул – 2 формулы по 2 б 4 балла
4. а) *Точность титрования* оценивается, исходя из абсолютной погрешности среднего объема титранта, записанного участником (ΔV , мл), то есть разницы между величиной среднего объема титранта, полученной участником, и ожидаемым значением, в соответствии со следующей таблицей:

Определение CH_3COOH		Определение $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	
ΔV , мл	Баллы	ΔV , мл	Баллы
$\leq 0,1$	15	$\leq 0,1$	15
0,1 – 0,2	14	0,1 – 0,2	14
0,2 – 0,3	12	0,2 – 0,3	12
0,3 – 0,4	10	0,3 – 0,4	10
0,4 – 0,5	8	0,4 – 0,5	8
0,5 – 1,0	6	0,5 – 1,0	6
$> 1,0$	4	$> 1,0$	4

- б) *Правильность расчета* массы кислоты (оценивается, исходя из среднего объема титранта, полученного участником, безотносительно точности титрования – 2 значения по 1 б 2 балла

ИТОГО

40 баллов

В случае, если участнику понадобится дополнительное количество реактива, долив реактива (того же варианта!) производится 1 раз без штрафа, в последующих случаях – со штрафом 2 балла.

Одиннадцатый класс (авторы: Апяри В.В., Теренин В.И.)

Решение теоретического задания

1.

$\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$	$\text{HOOC}-\text{COOH}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HC}-\text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HC}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Уксусная (этановая) кислота	Щавелевая (этандиовая) кислота	Лимонная (2-гидрокси- пропан-1,2,3-трикарбо- новая, 3-гидрокси-3- карбоксипентандиовая) кислота	Глицерин (пропантриол- 1,2,3, глицерол)	Изопропанол (пропанол-2, изопропиловый спирт)
$\text{H}_3\text{C}-\text{COONa}$	$\text{NaOOC}-\text{COONa}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{COONa} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{COONa} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{COONa} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{ONa} \\ \\ \text{HC}-\text{ONa} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{ONa} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HC}-\text{ONa} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Ацетат натрия	Оксалат натрия	Цитрат натрия	Глицерат (гли- церолят) натрия трехзамещенный (пропантри- 1,2,3-олят тринатрия)	Изопропилат (изопропанолят, пропан-2-олят, изопропоксид) натрия

2. Среди указанных в первой строчке индивидуальных веществ – два спирта, проявляющие очень слабые кислотные свойства и, соответственно, характеризующиеся двумя наименьшими константами кислотности из предложенного ряда ($4,9 \cdot 10^{-16}$ и $2,1 \cdot 10^{-14}$), и три карбоновые кислоты, проявляющие выраженные кислотные свойства и, значит, обладающие достаточно большими K_a ($1,7 \cdot 10^{-5}$; $7,4 \cdot 10^{-4}$; $5,6 \cdot 10^{-2}$).

Проведем сопоставление на основании анализа электронных эффектов заместителей в молекулах. Так как гидроксильная и карбоксильная группы оказывают –I-эффект (электроноакцепторные свойства), то, при прочих равных условиях, чем больше таких групп содержится в молекуле по соседству с рассматриваемой кислотной функцией, тем более выраженными кислотными свойствами она обладает. Кроме того, увеличение общего числа кислотных групп в молекуле также повышает величину K_a , что связано с

увеличением вероятности отрыва H^+ . Так, например, глицерин обладает более выраженными кислотными свойствами, чем изопропанол, а лимонная кислота сильнее уксусной. Особое место в этом ряду занимает щавелевая кислота: две карбоксильные группы в ее составе оказывают –I-эффекты непосредственно друг на друга (в случае лимонной кислоты они были разделены 2 – 3 атомами углерода алкильной цепочки), кроме того, между карбоксильными группами существует непосредственное π, π -сопряжение. Все это приводит к максимальной реализации кислотных свойств карбоксильных групп.

Таким образом, получаем следующее сопоставление:

Вещество:	Изопропанол	Глицерин	Уксусная кислота	Лимонная кислота	Щавелевая кислота
K_a :	$4,9 \cdot 10^{-16}$	$2,1 \cdot 10^{-14}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$

3. а) Анализируя брутто-формулы комплексов, видим, что соотношение С:Н:О в составе лиганда не должно превышать 6:6:7 (в противном случае наличие двух таких лигандов в комплексе будет приводить к превышению брутто-формулы). Из перечня анионов, таким требованиям отвечает только оксалат (6:0:6) и цитрат (6:5:7). Наиболее близко искомому составу лиганда отвечает цитрат. Кроме того, понятно, что для оксалата образование комплексов, содержащих 12 атомов углерода и при этом 12 атомов водорода, невозможно. Значит, речь в задании идет о лимонной кислоте (цитрате натрия).

б) Выделим в явном виде цитрат ионы ($C_6H_5O_7^{3-}$) в составе комплексов меди(II): $[CuH_3(C_6H_5O_7)_2]^{x-}$, $[Cu(OH)(C_6H_5O_7)]^{y-}$, $[Cu(OH)_2(C_6H_5O_7)_2]^{z-}$. Теперь становится понятным, что в первом случае речь идет о комплексе меди с гидро- и дигидроцитратом, а двух других – о гидроксокомплексах меди с цитрат-ионами. Таким образом, зарядовые числа комплексов равны: $x = 1$, $y = 2$ и $z = 6$.

Решение практического задания

Существует несколько вариантов решения этой задачи. Ниже приведен один из возможных. Идентификация веществ основана на следующих признаках:

	Реакция среды	Добавление CuSO_4	Последующее добавление NaOH
$\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$	Кислая	—	↓темно-голубой
$\text{HOOC}-\text{COOH}$	Кислая	↓светло-голубой	↓темно-голубой
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{COOH} \end{array}$	Кислая	—	Интенсивная голубая окраска
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HC}-\text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \end{array}$	Нейтральная	—	↓темно-голубой, растворяется в избытке NaOH с образованием синего раствора
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HC}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Нейтральная	—	↓темно-голубой
$\text{H}_3\text{C}-\text{COONa}$	Слабощелочная	—	↓темно-голубой
$\text{NaOOC}-\text{COONa}$	Слабощелочная	↓светло-голубой	↓темно-голубой
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{COONa} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{COONa} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{COONa} \end{array}$	Слабощелочная	Интенсивная голубая окраска	Интенсивная голубая окраска
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{ONa} \\ \\ \text{HC}-\text{ONa} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{ONa} \end{array}$	Сильнощелочная	Синее окрашивание	Синее окрашивание
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HC}-\text{ONa} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Сильнощелочная	↓темно-голубой	↓темно-голубой

1.

1) Проведем оценку pH выданных растворов при помощи универсальной (или лакмусовой) индикаторной бумаги. Растворы кислот – уксусной, щавелевой и лимонной – имеют кислую реакцию среды; в них

индикаторная бумага приобретает красный цвет. Растворы алкоголятов изопропанола и глицерина, вследствие полного гидролиза до NaOH и спирта, дают сильнощелочную реакцию среды; в них индикаторная бумага приобретает фиолетовый цвет. Растворы оксалата, ацетата и цитрата натрия, вследствие частичного гидролиза по аниону, характеризуются pH 8 – 9 (зеленое окрашивание универсальной индикаторной бумаги или фиолетовое – лакмусовой). Наконец, растворы изопропанола и глицерина должны иметь нейтральную реакцию среды. Однако вследствие растворения в них углекислого газа воздуха индикаторная бумага покажет в этих растворах pH 5 – 6 (оранжевое или желтое окрашивание универсальной индикаторной бумаги или красно-фиолетовое – лакмусовой).

Таким образом, с помощью индикаторной бумаги мы разбили все выданные растворы на 4 группы по 2 – 3 вещества в каждой. Дальнейшую идентификацию в пределах каждой группы проведем с помощью раствора CuSO_4 .

2) Перенесем по несколько капель исследуемых растворов в чистые пробирки и добавим в каждую по несколько капель раствора CuSO_4 . В двух пробирках наблюдаем образование светло-голубого, практически белого осадка – это оксалат меди (*реакции 1,2*, см. ниже). Значит, в соответствующей пробирке из группы растворов с кислой реакцией среды находилась **щавелевая кислота**, а из группы растворов со слабощелочной реакцией среды – **оксалат натрия**. В группе растворов с сильнощелочной реакцией среды также наблюдаются изменения. В одной из этих пробирок выпадает темно-голубой осадок гидроксида меди (*реакция 3*). Значит, в ней находился раствор **изопропилата натрия**. В другой пробирке наблюдается образование синего раствора (*реакция 4*). Это свидетельствует о присутствии в ней раствора **глицерата натрия**. В одной пробирке из группы веществ со слабощелочной реакцией среды наблюдается существенное усиление голубой окраски Cu(II) , при последующем подщелачивании выпадения осадка гидроксида меди не наблюдается. Это говорит об образовании

цитратных комплексов меди (*реакция 5*). Значит, в данной пробирке был **цитрат натрия**.

Осталось еще 5 пробирок, где добавление CuSO_4 не привело к существенным изменениям. Среди них только одна относится к группе веществ, давших слабощелочную реакцию – это **ацетат натрия**.

3) К оставшимся 4 пробиркам, содержащим CuSO_4 , добавим по каплям NaOH . В двух пробирках (одна из группы веществ с кислой реакцией среды и одна из группы с нейтральной реакцией среды) наблюдаем выпадение темно-голубого осадка гидроксида меди(II) (*реакция 3*). Значит, в них была **уксусная кислота** и **изопропанол**, соответственно. В третьей пробирке гидроксид меди также образуется, но в избытке щелочи наблюдается образование синего раствора (*реакция 4*). Значит, в пробирке был **глицерин**. В последней пробирке наблюдаем усиление голубой окраски раствора (*реакция 5*). Выпадения осадка гидроксида меди(II) не происходит. В этой пробирке – **лимонная кислота**.

2.

При идентификации смесей будем руководствоваться планом, использованным нами в предыдущем пункте.

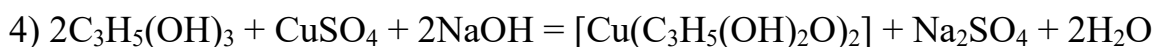
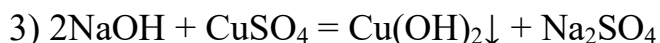
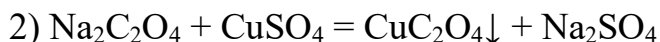
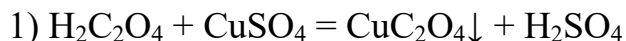
1) Оценка pH обеих смесей показывает кислую реакцию среды. Значит, в них содержится одна из кислот.

2) Добавление CuSO_4 в обе смеси приводит к выпадению светло-голубого осадка. Это оксалат меди (*реакция 1*). Вывод: обе смеси содержат **щавелевую кислоту**.

3) Добавим к смесям, содержащим CuSO_4 , по каплям NaOH . Для одной из смесей наблюдаем постепенное растворение осадка и появление синего окрашивания раствора (*реакция 4*). Вывод: в качестве второго компонента в ее состав входит **глицерин**.

Для другой смеси наблюдаем постепенное растворение осадка и появление интенсивного голубого окрашивания раствора (*реакция 5*). Вывод: в качестве второго компонента в ее состав входит **лимонная кислота**.

3.



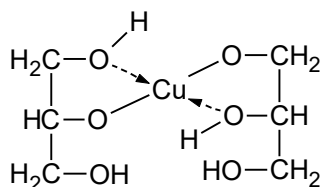
(допускается написание реакции с $\text{Cu}(\text{OH})_2$, а также указание в качестве продукта $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2\text{O})_2]$)



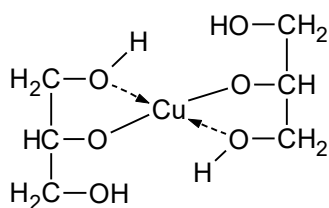
или



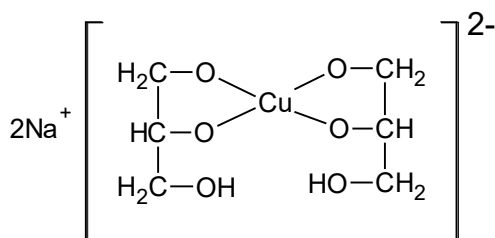
4. Многоатомным спиртом, входящим в выданный набор, является глицерин. Он образует с медью(II) комплекс следующей структуры:



Допускаются также иные разумные варианты, например:



или



Система оценивания

Теоретические задания (всего 10 баллов):

- | | |
|---|-----------|
| 1. Названия веществ – 10 веществ по 0,3 б | 3 балла |
| 2. Сопоставление констант кислотности – 5 констант по 1 б | 5 баллов |
| 3. а) Указание вещества, образующего комплексы с Cu^{2+} | 0,5 балла |
| б) Расчет зарядовых чисел комплексов – 3 по 0,5 б | 1,5 балла |

Практическое задание (всего 30 баллов):

- | | |
|---|-----------|
| 1. Идентификация веществ – 10 веществ по 2 балла | 20 баллов |
| 2. Идентификация смесей – 2 смеси по 2 балла | 4 балла |
| 3. Уравнения реакций – 5 уравнений по 1 баллу | 5 баллов |
| 4. Изображение формулы комплекса глицерина с Cu^{2+} | 1 балл |

ИТОГО **40 баллов**

В случае, если участнику понадобится дополнительное количество реактива, долив реактива производится 1 раз (в 1 соответствующую склянку) без штрафа, в последующих случаях – со штрафом 2 балла. Таким образом, если необходим долив n склянок, штраф составляет $2(n-1)$ баллов, но не более 8 баллов.