

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

2019–2020

Оглавление

Пояснительная записка.....	3
Решения задач экспериментального тура	4
Девятый класс (автор: Апяри В.В.)	4
Десятый класс (автор: Апяри В.В.)	7
Одиннадцатый класс (автор: Теренин В.И.).....	11

Пояснительная записка

В задание теоретического тура входит 5 задач, каждая из которых максимально оценивается в 20 баллов. При подсчете рейтинга участников в суммарном балле за теоретический тур учитываются баллы всех ПЯТИ задач. За теоретический тур можно получить максимум 100 баллов. Выполнение практического тура максимально оценивается в 40 баллов. Максимальное количество баллов, которое может получить участник за оба тура, составляет 140 баллов.

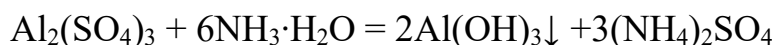
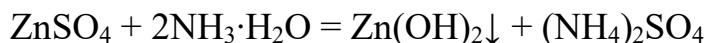
Решения задач экспериментального тура

Девятый класс (автор: Апяри В.В.)

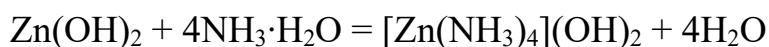
1. Существует несколько вариантов решения этой задачи. Ниже приведен один из возможных.

Заметим, что из приведенных растворов только раствор аммиака характеризуется щелочной реакцией среды. Поэтому его идентификацию можно легко осуществить с помощью фенолфталеиновой индикаторной бумаги. На индикаторную бумагу наносим по 1 капле растворов идентифицируемых веществ. Малиновое окрашивание бумаги указывает на присутствие в растворе NH_3 .

Раствор аммиака будем использовать для того, чтобы различить между собой сульфаты цинка и алюминия, а также AgNO_3 . Для этого перенесем в чистые пробирки по несколько капель каждого раствора из оставшихся пяти пробирок и будем по каплям прибавлять раствор аммиака. Там, где содержится ZnSO_4 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, будет наблюдаться выпадение белых осадков:

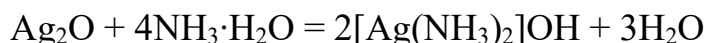
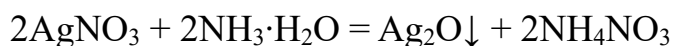


При этом, осадок $\text{Zn}(\text{OH})_2$ будет растворяться в избытке аммиака вследствие образования комплексного соединения:



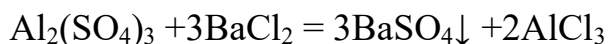
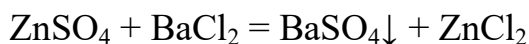
Осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ в избытке аммиака нерастворим.

При добавлении аммиака к раствору AgNO_3 наблюдается выпадение коричневого осадка Ag_2O , также растворимого в избытке реактива:



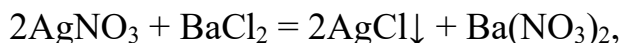
Таким образом мы идентифицировали еще три вещества – ZnSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и AgNO_3 .

В оставшихся двух пробирках должны находиться NH_4NO_3 и BaCl_2 . Их можно различить с помощью любого из уже идентифицированных нами сульфатов, образующих с BaCl_2 нерастворимый в растворе аммиака осадок BaSO_4 :

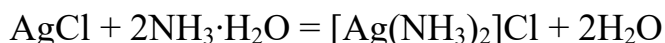


Таким образом мы идентифицировали **BaCl_2** . В оставшейся пробирке – **NH_4NO_3** , который не реагирует ни с одним из имеющихся веществ.

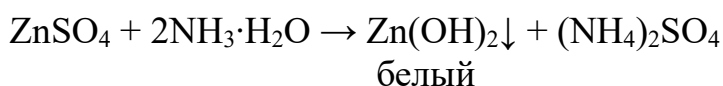
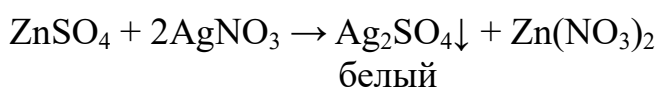
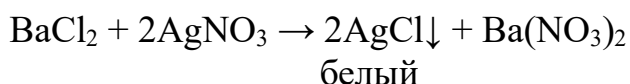
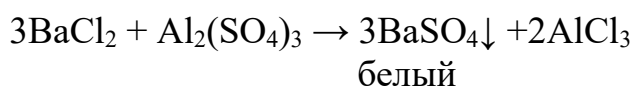
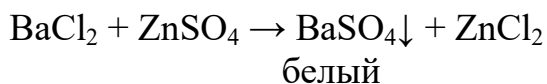
Раствор BaCl_2 при необходимости можно использовать для подтверждения идентификации AgNO_3 . Такая необходимость может возникнуть при неуверенном наблюдении коричневого цвета осадка Ag_2O при идентификации AgNO_3 с помощью раствора NH_3 . Для подтверждения перенесем в чистую пробирку несколько капель проверяемого раствора и прибавим несколько капель раствора BaCl_2 . Наблюдаем выпадение белого осадка хлорида серебра по реакции:

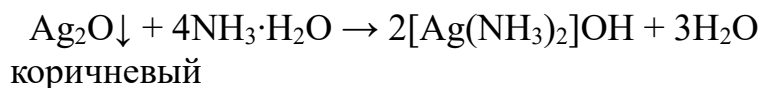
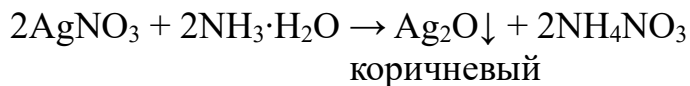
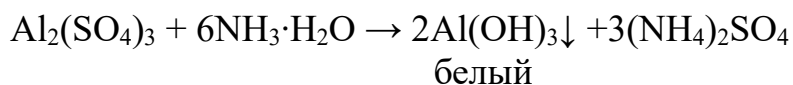
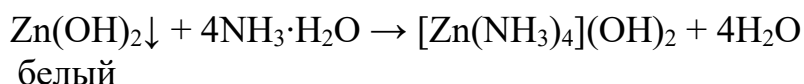


который растворяется в аммиаке:



2. Уравнения реакций выданных веществ друг с другом, сопровождающиеся аналитическими эффектами:





3. Уравнение электролитической диссоциации аммиака в растворе:



Система оценивания

1. Идентификация веществ – 6 веществ по 5 баллов	30 баллов
2. Уравнения реакций между веществами – 9 уравнений по 1 баллу (если неверные коэффициенты или не указаны аналитические эффекты, то по 0,5 балла)	9 баллов
3. Уравнение электролитической диссоциации	1 балл
ИТОГО	40 баллов

В случае, если участнику понадобится дополнительное количество реактива, долив реактива производится 1 раз (в 1 соответствующую пробирку!) без штрафа, в последующих случаях – со штрафом -2 балла. Если необходим долив n пробирок, штраф составляет -2(n-1) баллов.

Десятый класс (автор: Апяри В.В.)

1. Выданные кислые соли имеют следующие названия: NaHSO_3 – гидросульфит натрия, NaH_2PO_4 – дигидрофосфат (дигидроортофосфат) натрия, KHSO_4 – гидросульфат калия, $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ – дигидропирофосфат (дигидродифосфат) калия.

По условию, 1 л каждого раствора имеет массу 1 кг. Тогда масса растворенного вещества составит: $1,5\% \cdot 1000 \text{ г} / 100\% = 15 \text{ г}$. Для расчета молярных концентраций растворов найдем молярные массы веществ, а затем рассчитаем число моль в 1 л по формуле $c = m/M = 15/M$:

Вещество	NaHSO_3	NaH_2PO_4	KHSO_4	$\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$
Молярная масса, г/моль	104,1	120,0	136,2	254,2
Концентрация раствора, моль/л	0,14	0,13	0,11	0,059

2. Анионы перечисленных кислых солей (за исключением HSO_4^-) являются амфолитами, то есть частицами, способными как отдавать, так и присоединять ионы водорода. Гидросульфат-анион практически не способен присоединять ионы H^+ , так как серная кислота по первой ступени диссоциации – сильная.

Амфолит тем эффективней отдает ион H^+ , чем больше его константа кислотности и чем меньше константа основности. Константа кислотности аниона H_nA^{m-} равна константе кислотности соответствующей кислоты H_{n+m}A при ее диссоциации по ступени $m+1$ ($K_{a\ m+1}$). А его константа основности (K_b) может быть рассчитана из константы кислотности H_{n+m}A при ее диссоциации по ступени m ($K_{a\ m}$) по формуле: $K_b = \frac{K_w}{K_{a\ m}}$, где K_w – константа автопротолиза воды ($1 \cdot 10^{-14}$). Эту формулу нетрудно получить, перемножив выражения для данных констант, записанные через равновесные концентрации: $K_{a\ m} \cdot K_b = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_n\text{A}^{m-}]}{[\text{H}_{n+1}\text{A}^{(m-1)-}}} \cdot \frac{[\text{H}_{n+1}\text{A}^{(m-1)-}][\text{OH}^-]}{[\text{H}_n\text{A}^{m-}]} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$.

Рассмотрим константы кислотности и основности анионов кислых солей:

Анион	HSO_3^-	H_2PO_4^-	HSO_4^-	$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$
K_a	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$
K_b	$5,9 \cdot 10^{-13}$	$1,3 \cdot 10^{-12}$	–	$4,3 \cdot 10^{-12}$
K_a/K_b	$1,05 \cdot 10^5$	$4,77 \cdot 10^4$	–	$4,65 \cdot 10^4$

Из таблицы видно, что наиболее выраженными кислотными свойствами обладает анион HSO_4^- , за ним следует HSO_3^- . Соотношения константы кислотности и основности для $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ и H_2PO_4^- примерно одинаковы, поэтому рН их растворов также будут отличаться мало. Окончательно имеем следующую последовательность по возрастанию рН:



Более точно оценить величину рН амфолита H_nA^{m-} можно, используя формулу: $pH = -\lg \sqrt{K_{am} \cdot K_{a_{m+1}}}$ (или, более точно: $pH =$

$$-\lg \sqrt{\frac{K_{am} \cdot (K_{a_{m+1}} \cdot c + K_w)}{K_{am} + c}}, \text{ где } c \text{ – концентрация амфолита). Вывести эту формулу}$$

можно, исходя из выражений для констант кислотности $K_{am} = \frac{[H^+][H_nA^{m-}]}{[H_{n+1}A^{(m-1)-}]}$ и

$$K_{a_{m+1}} = \frac{[H^+][H_{n-1}A^{(m+1)-}]}{[H_nA^{m-}]}, \text{ константы автопротолиза воды } K_w = [H^+][OH^-] \text{ и}$$

$$\text{уравнения баланса } [H^+] = [OH^-] + [H_{n-1}A^{(m+1)-}] - [H_{n+1}A^{(m-1)-}],$$

учитывающего, что к числу ионов водорода (протонов), образующихся за счет автопротолиза воды и равному количеству OH^- , прибавляется число протонов, поступающих за счет диссоциации амфолита H_nA^{m-} , равное количеству образующихся при этом анионов $\text{H}_{n-1}\text{A}^{(m+1)-}$, и вычитается число протонов, расходуемых на протонирование амфолита H_nA^{m-} , при котором образуется эквивалентное количество частиц $\text{H}_{n+1}\text{A}^{(m-1)-}$. После подстановки в

правую часть уравнения баланса соответствующих концентраций из выражений для констант и небольших математических преобразований,

$$\text{получим: } [H^+] = \sqrt{\frac{K_{am} \cdot (K_{a_{m+1}} \cdot [H_nA^{m-}] + K_w)}{K_{am} + [H_nA^{m-}]}}. \quad \text{Далее, пренебрегая}$$

протонированием/депротонированием амфолита, будем считать, что

$[H_n A^{m-}] = c$, перейдем от $[H^+]$ к pH и получим вышеуказанную формулу. Используя ее, получим: для $H_2P_2O_7^{2-}$ – pH 4,7, для $H_2PO_4^-$ – pH 4,7, для HSO_3^- – pH 4,5. В случае HSO_4^- необходимо использовать формулу для расчета pH в растворе слабой кислоты: $pH = -lg\sqrt{K_a c}$ (или, более точно: $pH = -lg\left(\frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a \cdot c}}{2}\right)$). Данные формулы выводятся, исходя из выражения для константы кислотности $K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$ в предположении, что $[H^+] = [A^-]$ и $[HA] = c - [H^+]$. Для этого раствора получим – pH 1,4.

Считается верным любой здравый вариант объяснения ответа.

3–4. Оттитруем аликвоту (10,0 мл) анализируемого раствора стандартным раствором NaOH. Известно, что титрование происходит по одной ступени. Например:



Поскольку вещества реагируют в соотношении 1:1, то $c(KHSO_4) \cdot V(\text{аликвоты}) = c(NaOH) \cdot V(NaOH)$,

где $c(KHSO_4)$ – концентрация анализируемого раствора, моль/л,

$V(\text{аликвоты})$ – объем аликвоты, 10,0 мл,

$c(NaOH)$ – концентрация титранта, моль/л,

$V(NaOH)$ – средний объем титранта, пошедший на титрование, мл.

Откуда $c(KHSO_4) = c(NaOH) \cdot V(NaOH) / V(\text{аликвоты})$.

Сравним найденное значение с величинами молярной концентрации растворов кислых солей, рассчитанных нами ранее (см. таблицу выше), из чего сделаем вывод о том, какой раствор нам выдан.

Система оценивания

1. Названия солей – 4 названия по 1 баллу	4 балла
Молярные концентрации растворов – по 1 баллу	4 балла
2. Ряд по возрастанию pH	1 балл
Обоснование (формулы и их вывод необязательны)	2 балла

3. Идентификация выданной соли

2 балла

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:

ΔV , мл	Баллы
≤ 0.2	25
0.2 – 0.3	23
0.3 – 0.4	21
0.4 – 0.5	18
0.5 – 0.6	15
0.6 – 1.0	10
> 1.0	5

Правильность расчета концентрации соли (оценивается, исходя из среднего объема титранта, полученного участником, безотносительно точности титрования

1 балл

4. Уравнение реакции, протекающей при титровании

1 балл

ИТОГО:

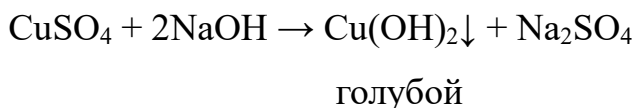
40 баллов

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.

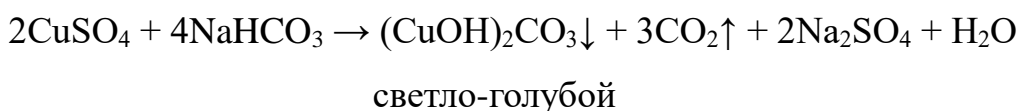
Одиннадцатый класс (автор: Теренин В.И.)

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

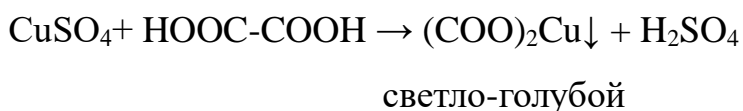
1. Заметим, что из приведенных растворов только два имеют интенсивную окраску. Это голубой раствор **сульфата меди** и оранжевый раствор **брома**. Начать идентификацию можно, анализируя реакции сульфата меди с остальными веществами. В пробирку наливаем 0,5-1 мл исследуемого вещества и прикапываем с помощью пипетки раствор CuSO_4 . Только в пяти пробирках наблюдаются изменения. В одной пробирке выпадает голубой творожистый осадок гидроксида меди. В этой пробирке находится **гидроксид натрия**.



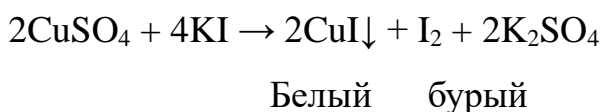
Во второй пробирке при добавлении сульфата меди бурно выделяется газ и выпадает голубоватый осадок. В этой пробирке находится раствор **гидрокарбоната натрия**.



В третьей пробирке наблюдается выпадение голубоватого осадка. Выделения газа при этом не наблюдается. Это может быть **щавелевая кислота**.



В четвертой пробирке выпадает белый осадок, а раствор становится коричневым. В этой пробирке был **иодид калия**.



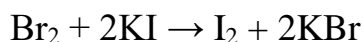
В пятой пробирке раствор приобретает зеленую окраску. Это говорит о присутствии в ней **нитрита натрия**.



зеленый

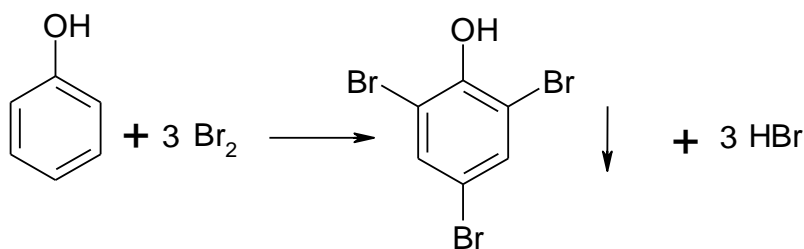
(Помимо этой реакции, которая малоизвестна, нитрит натрия может быть идентифицирован и иным способом, как описано ниже.)

2. Теперь проведем реакции с бромной водой в тех пробирках, которые мы еще не идентифицировали. Также с помощью бромной воды можно подтвердить идентификацию иодида калия. В пробирку наливаем 0,5-1 мл исследуемого вещества и прикапываем с помощью пипетки раствор брома. В пяти пробирках наблюдаются изменения. В одной пробирке раствор становится бурым. В ней находится **иодид калия**.



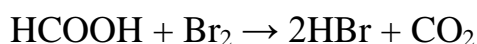
бурый

Во второй пробирке при добавлении брома наблюдается помутнение раствора и выпадение белого осадка 2,4,6-трибромфенола. В этой пробирке **фенол**.

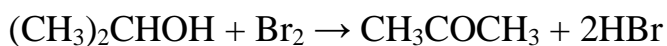


белый

В двух пробирках добавление брома приводит к быстрому обесцвечиванию раствора. Такую реакцию могут дать **нитрит натрия** и **муравьиная кислота**.

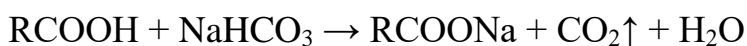


В пятой пробирке раствор брома обесцвечивается в течение одной-двух минут. В этой пробирке может находиться **изопропиловый спирт (пропан-2-ол)**, который медленно окисляется бромом до ацетона.



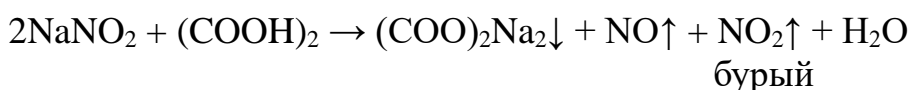
Глицерин медленно реагирует с бромной водой только при нагревании. По условию задачи все реакции проводятся при комнатной температуре. Поэтому в данных условиях глицерин не реагирует с бромом.

3. Используя ранее идентифицированный гидрокарбонат натрия, можно обнаружить карбоновые кислоты по выделению углекислого газа.

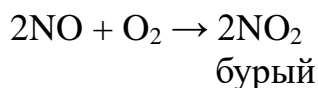
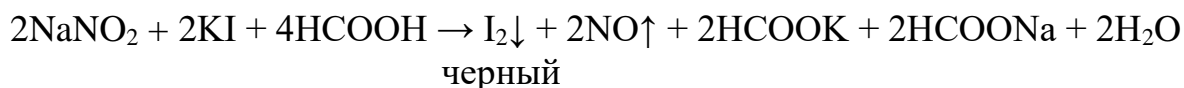


В пробирку наливаем 0,5-1 мл исследуемого вещества и прикапываем с помощью пипетки раствор гидрокарбоната натрия. В трех пробирках наблюдается выделение газа. Это **бензойная кислота, муравьиная кислота и щавелевая кислота**. Но мы можем их легко различить, т.к. муравьиная кислота и оксалат натрия, который можно получить сливанием NaOH и щавелевой кислоты, обесцвечивают раствор брома, при этом щавелевая кислота дает осадок в реакции с сульфатом меди.

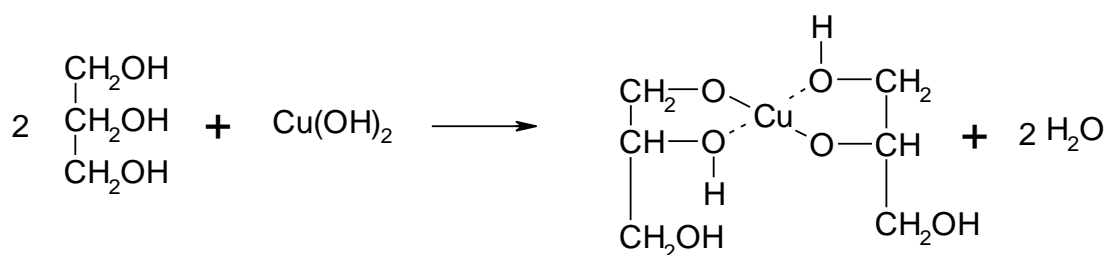
4. Подтвердить идентификацию **нитрита натрия** можно его реакциями с муравьиной или щавелевой кислотой и иодидом калия в кислой среде. При добавлении к раствору нитрита натрия муравьиной кислоты над раствором появляется бурый газ. В реакции нитрита натрия с щавелевой кислотой помимо бурого газа можно видеть медленное выпадение осадка оксалата натрия вследствие превышения его растворимости. Бурый газ появляется так как образующаяся азотистая кислота разлагается с образованием диоксида азота.



Если к раствору нитрита натрия добавить иодид калия и муравьиную кислоту, раствор становится бурым, выпадает черный осадок и выделяется бурый газ.

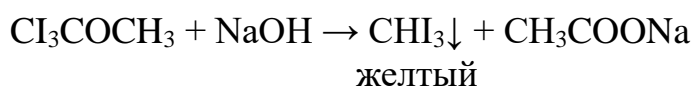
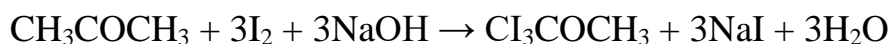
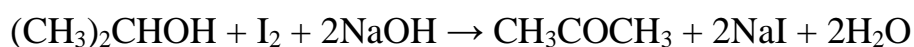


5. Обнаружить **глицерин** можно, используя его реакцию с гидроксидом меди в щелочной среде. При добавлении к голубому творожистому осадку $\text{Cu}(\text{OH})_2$ раствора, содержащего глицерин, осадок растворяется и образуется раствор с интенсивной сине-фиолетовой окраской.



сине-фиолетовый

6. Обнаружить **ацетон** можно с помощью галоформной реакции. Известно, что карбонильные соединения с метильной группой в α -положении (уксусный альдегид, метилкетоны) при взаимодействии с галогенами в присутствии щелочи образуют галоформ. В эту реакцию вступают и спирты, которые в этих условиях окисляются до α -метилкарбонильных соединений. Если к бурому раствору иода, полученному при добавлении брома к иодиду калия, прибавить ацетон, а затем щелочь, раствор обесцвечивается и выпадает желтый осадок иодоформа. Такую же реакцию дает и ранее идентифицированный **пропан-2-ол**.



или



7. Только одно вещество не дает качественных реакций с остальными. Это **хлорид натрия**. Косвенно его присутствие можно подтвердить с помощью сульфата меди, при добавлении которого раствор приобретает зеленоватый оттенок вследствие образования хлоридных комплексов меди.

Система оценивания

- | | |
|--|-----------|
| 1. План идентификации | 4 балла |
| 2. Идентификация веществ – 14 веществ по 1 баллу | 14 баллов |
| 3. Уравнения реакций для 11 идентифицированных веществ (достаточно написать по одному уравнению реакции, с помощью которой можно идентифицировать каждое вещество в выданном Вам наборе): бензойная кислота, муравьиная кислота, щавелевая кислота, фенол, ацетон, пропан-2-ол, глицерин, нитрит натрия, гидрокарбонат натрия, иодид калия, гидроксид натрия по 2 балла (если не указаны аналитические эффекты, то по 1 баллу) | 22 балла |

ИТОГО

40 баллов

В случае, если участнику понадобится дополнительное количество реактива, долив реактива производится 1 раз (в 1 соответствующую колбу!) без штрафа, в последующих случаях – со штрафом –2 балла. Если необходим долив n колб, штраф составляет $-2(n-1)$ баллов.