

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

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- карбокситетрандиовая) 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.

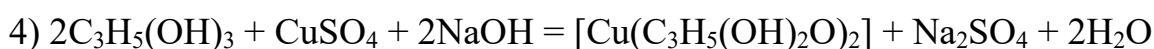
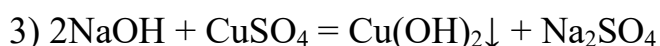
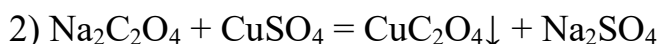
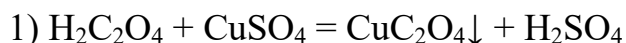
1) Оценка pH обеих смесей показывает кислую реакцию среды. Значит, в них содержится одна из кислот.

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.



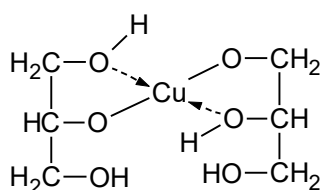
(допускается написание реакции с $\text{Cu}(\text{OH})_2$, а также указание в качестве продукта $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2\text{O})_2]$)



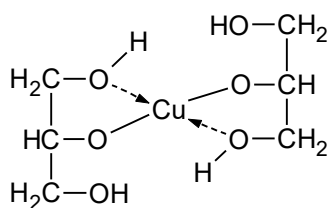
или



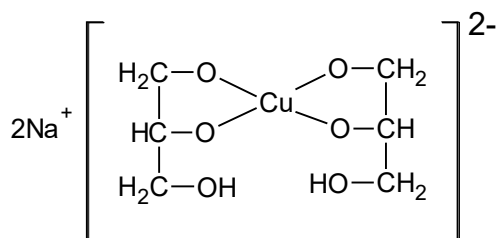
4. Многоатомным спиртом, входящим в выданный набор, является глицерин. Он образует с медью(II) комплекс следующей структуры:



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.