

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ
ПО ХИМИИ**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ
ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОГО ЭТАПА**

ЗАДАНИЯ И РЕШЕНИЯ ПРАКТИЧЕСКОГО ТУРА

Москва

2022

Методические материалы для проведения заключительного этапа
(задания и решения практического тура)

Апяри В.В., Култышкина Е.К., Мерцалов Д.Ф., Теренин В.И.,
Терёшина Т.А., Феста А.А.

Под редакцией председателя центральной
предметно-методической комиссии
Всероссийской олимпиады школьников по химии,
члена корреспондента РАН, профессора,
декана Химического факультета МГУ
имени М. В. Ломоносова
С. Н. Калмыкова

© Центральная предметно-методическая комиссия
Всероссийской олимпиады школьников по химии, 2022 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

9 КЛАСС	4
10 КЛАСС	8
11 КЛАСС.....	13

9 КЛАСС

В 8 пронумерованных пробирках перед Вами растворы следующих веществ:
 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, ZnSO_4 , Na_2CO_3 , Na_2SO_3 , KI , BaCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, KBrO_3 .

1. Укажите, какие из представленных 8 веществ обладают:
 - а) Способностью давать гидроксиды с амфотерными свойствами
 - б) Основными свойствами (pH раствора > 7)
 - в) Выраженными восстановительными свойствами
 - г) Выраженными окислительными свойствами
 - д) Не проявляет ни одного из вышеуказанных свойств
2. Запишите уравнения реакций веществ с реактивами, сопровождающихся характерными аналитическими эффектами (выпадением осадка, выделением газа, изменением цвета) (10 реакций)
3. Используя выданные реактивы и оборудование, идентифицируйте вещества в пробирках.

Реактивы: 1М H_2SO_4 , 2М NH_3 , 0,0005 М KMnO_4 .

Оборудование: штатив с пробирками, склянки с реактивами, пипетка для отбора проб, стакан с дистиллированной водой для промывания пипетки.

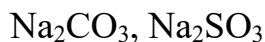
РЕШЕНИЕ (Апяри В.В., Култышкина Е.К., Терёшина Т.А.)

1.

а) Амфотерными свойствами обладают:



б) Основными свойствами (рН раствора > 7) обладают:



в) Выраженными восстановительными свойствами обладают:



г) Выраженными окислительными свойствами обладают:

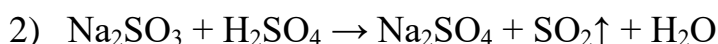
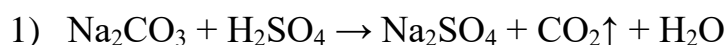


д) Не проявляет ни одного из вышеуказанных свойств:

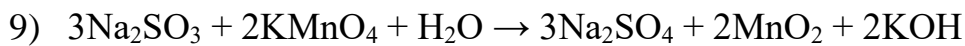
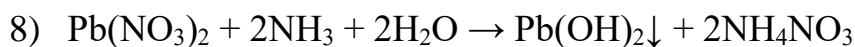
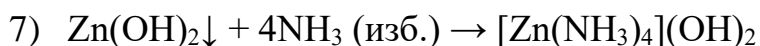
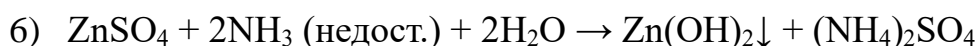
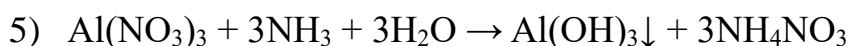
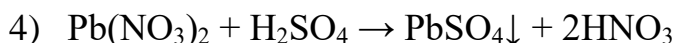
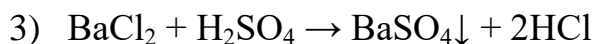


2.

Реакции с реактивами:



резкий запах



малиновый

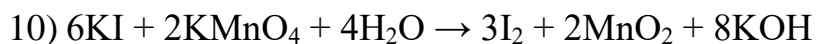
бурый

Допускается также написание реакции:



малиновый

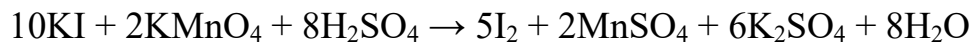
практически бесцветный



малиновый

бурый

Допускается также написание реакции:



малиновый

желтый практически бесцветный

3.

Решение задачи распознавания выданных веществ может быть реализовано несколькими способами. Далее описан один из возможных вариантов. Для определенности будем полагать, что вещества пронумерованы в последовательности перечисления в тексте условия.

Как видим из уравнений реакций в п.2, наиболее «информативным» реактивом для нас является H_2SO_4 , поскольку она дает наибольшее разнообразие реакций, сопровождающихся характерными аналитическими признаками, а кроме того позволяет разделить весь набор анализируемых растворов ровно на две группы, по 4 раствора в каждой (дающие и не дающие реакций с этим реактивом). Поэтому целесообразно начать анализ с использования именно этого реактива.

Перенесем в 8 чистых пробирок по несколько капель анализируемых растворов и добавим к ним по каплям раствор H_2SO_4 . В пробирке с раствором №3 наблюдаем бурное выделение газа без запаха. Это свидетельствует о присутствии в ней Na_2CO_3 (п.2, р-ция 1). Для того чтобы подтвердить, что это именно карбонат, а не сульфит, прибавим к получившейся смеси несколько капель KMnO_4 – обесцвечивания не наблюдаем, значит, в пробирке №3 – Na_2CO_3 .

В пробирке с раствором №4 активного выделения газа не наблюдается, но появляется резкий запах. Это говорит о присутствии в ней Na_2SO_3 (п.2, р-ция 2). Для подтверждения этого предположения добавим в полученную смесь несколько капель KMnO_4 – наблюдаем образование бурого раствора (п.2, р-ция 9), следовательно, в пробирке №4 – Na_2SO_3 .

В пробирках с растворами №6 и №7 при добавлении H_2SO_4 наблюдается выпадение белого осадка. Это говорит о том, что в них находятся BaCl_2 и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (п.2, р-ции 3 и 4). Чтобы различить два эти вещества, воспользуемся раствором NH_3 . Для этого в 2 чистые пробирки перенесем по несколько капель растворов №6 и №7 и добавим к ним по каплям раствор NH_3 . В пробирке с раствором №6 видимых изменений не наблюдаем, значит №6 – это BaCl_2 . В пробирке с раствором №7 наблюдаем образование белого осадка (п.2, р-ция 8). Значит, в №7 – это $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

В растворах №1, №2, №5 и №8, не давших видимых изменений с H_2SO_4 , должны находиться $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, ZnSO_4 , KI и KBrO_3 . Для распознавания этих веществ воспользуемся также раствором NH_3 . Перенесем в 4 чистые пробирки по несколько капель

анализируемых растворов и добавим к ним по каплям раствор NH_3 . В пробирке с раствором №1 наблюдаем выпадение осадка, который не растворяется в избытке реактива (п.2, р-ция 5). Значит, №1 – это $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. В пробирке с раствором №2 также образуется осадок (п.2, р-ция 6), но при дальнейшем добавлении раствора NH_3 осадок растворяется (п.2, р-ция 7). Это говорит о присутствии в пробирке №2 – ZnSO_4 . В пробирках №5 и №8 видимых изменений не наблюдаем.

Для распознавания веществ в этих пробирках можем воспользоваться раствором KMnO_4 . Перенесем в 2 чистые пробирки по несколько капель растворов №5 и №8 и добавим к ним по каплям раствор KMnO_4 . В пробирке с раствором №5 наблюдается изменение малиновой окраски на желтую (п.2, р-ция 10). Это свидетельствует о присутствии в пробирке №5 – KI . Дополнительно присутствие KI можно подтвердить реакцией с уже распознанным $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. При их взаимодействии образуется желтый осадок PbI_2 .

В оставшейся пробирке №8 – KBrO_3 . Его присутствие можно дополнительно подтвердить реакцией с уже распознанным KI в кислой среде, в результате которой выделяется I_2 , придающий раствору коричневую окраску.

Система оценивания

- | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1. Указание свойств веществ – 9 свойств по 1 баллу | 9 баллов |
| 2. Уравнение реакций с реактивами – 10 уравнений
по 1,5 балла (если неверно уравнено – по 1 баллу) | 15 баллов |
| 3. Идентификация веществ – 8 веществ по 7 баллов | 56 баллов |

ИТОГО

80 баллов

Штрафные баллы: В случае, если участнику понадобится дополнительное количество анализируемого раствора или реактива, долив 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.

10 КЛАСС

Кислотно-основными буферными системами называют равновесные системы, поддерживающие постоянство pH при добавлении небольшого количества кислоты или основания, а также при разбавлении. В частности, буферной системой является раствор смеси слабой кислоты (или кислой соли) и сопряженного с ней слабого основания, например:

- а) NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 ;
- б) CH_3COOH и CH_3COONa ;
- в) NaHCO_3 и Na_2CO_3 ;
- г) H_3PO_4 и NaH_2PO_4

Значение величины pH буферного раствора зависит от константы кислотности кислоты по соответствующей ступени диссоциации и соотношения концентраций компонентов (и может быть рассчитано с использованием выражения для соответствующей константы). В таблице даны константы кислотности некоторых кислот:

Кислота	$K_{a,1}$	$K_{a,2}$	$K_{a,3}$
H_3PO_4	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$2,2 \cdot 10^{-13}$
CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$		
H_2CO_3	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$4,7 \cdot 10^{-11}$	

Теоретические задания:

1. Упорядочите буферные системы (а) – (г) по возрастанию pH, если мольное соотношение компонентов в них составляет 1:1.
2. На какую величину различаются pH двух буферных растворов одного типа, если мольное соотношение компонентов в одном из них составляет 1:1, а в другом 10:1?
3. Буферный раствор (а) с мольным соотношением компонентов 1:1 смешали с равным объемом буферного раствора (г) с такими же концентрациями компонентов. Будет ли проявлять буферные свойства полученная система? Ответ поясните.

4. К буферному раствору (а), содержащему 0,1 М NaH_2PO_4 и 0,1 М Na_2HPO_4 добавили равный объем 0,02 М HCl . На какую величину изменился его рН? На какую величину изменился бы рН, если бы вместо буферного раствора была дистиллированная вода (начальная величина рН=7)?

Практическое задание:

В мерной колбе Вам выдан фосфатный буферный раствор неизвестного состава, состоящий из NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 . Доведите выданный раствор до метки, закройте пробкой и тщательно перемешайте, многократно переворачивая колбу. Методом кислотно-основного титрования установите концентрации (моль/л) NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 в полученном растворе. *Примечание: титрование проводите с добавлением 2–3 капли метилового оранжевого и 4–6 капель тимолфталейна; каждое титрование повторяют до достижения трех результатов, отличающихся не более чем на 0,1 мл, эти результаты усредняют и записывают средний объем в тетрадь.*

Реактивы: стандартный раствор NaOH (концентрация указана на склянке), стандартный раствор HCl (концентрация указана на склянке), растворы индикаторов метиловый оранжевый и тимолфталейн.

Оборудование: мерная колба с буферным раствором, пробка для мерной колбы, пипетка Мора на 10,00 мл, резиновая груша или пипетатор, капельница с дистиллированной водой, маркированная колба для титрования, штатив для титрования, бюретка на 25 мл – 2 шт., воронка для бюретки – 2 шт., капельница для раствора индикатора – 2 шт.

Справочная информация: область перехода метилового оранжевого $\Delta\text{pH}=3,1–4,4$; область перехода тимолфталейна $\Delta\text{pH}=9,3–10,5$.

РЕШЕНИЕ (Апяри В.В., Култышкина Е.К., Терёшина Т.А.)

Решение теоретической части

1. Как следует из условия, расчет pH буферной системы может быть проведен на основании выражения для соответствующей константы кислотности. Это выражение выглядит следующим образом: $K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$, где А – кислотный остаток. Из него

можем выразить концентрацию ионов водорода как $[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]}$.

Тогда $pH = -lgK_a + lg \frac{[A^-]}{[HA]}$.

Из полученного выражения видно, что чем больше константа кислотности, тем меньше pH буферного раствора. Для буферных систем (а) – (г) соответствующие константы запишутся как: а) $6,2 \cdot 10^{-8}$; б) $1,8 \cdot 10^{-5}$; в) $4,7 \cdot 10^{-11}$; г) $7,5 \cdot 10^{-3}$. Расположим их по уменьшению, получим последовательность: (г) – (б) – (а) – (в). Это и есть последовательность, соответствующая возрастанию pH.

2. Из полученного выше выражения для pH буферного раствора следует, что при изменении соотношения компонентов в 10 раз pH системы меняется на 1. Именно на эту величину отличаются pH для двух указанных случаев.

3. При смешении буферных растворов (а) и (г) с одинаковыми концентрациями компонентов H_3PO_4 прореагирует с эквивалентным количеством Na_2HPO_4 , дав NaH_2PO_4 :



Это означает, что в результате смешения мы получим раствор NaH_2PO_4 . Такой раствор **не является буферным**, так как в системе отсутствует заметное количество сопряженной кислоты/основания. Наглядно это можно увидеть по приведенной в условии кривой титрования. На ней раствору NaH_2PO_4 отвечает точка эквивалентности 1. Видно, что в окрестности этой точки величина pH изменяется сильно даже при небольшой добавке кислоты или основания, что не отвечает требованию, предъявляемому к буферной системе.

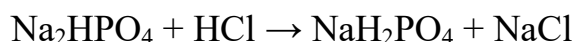
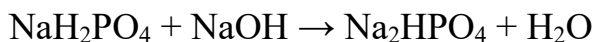
4. В исходном буферном растворе соотношение концентраций компонентов составляет 0,1/0,1. После взаимодействия с HCl это соотношение изменится на 0,12/0,08 (разбавление здесь можно не учитывать, так как оно не повлияет на данное соотношение). В соответствии с указанной выше формулой для расчета pH буферной системы, $\Delta pH = lg(0,12/0,08) - lg(0,1/0,1) = 0,18$.

Если бы вместо буферного раствора была дистиллированная вода, то при

смешении мы получили бы раствор HCl с конечной концентрацией 0,01 М. Этому раствору отвечает pH=2. Таким образом, изменение pH составило бы 5 единиц.

Решение практической части

Как видно из кривой титрования, концентрации NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 в выданном растворе могут быть определены путем титрования щелочью с индикатором тимолфталеин и кислотой с индикатором метиловый оранжевый, соответственно, согласно уравнениям:



Для определения содержания NaH_2PO_4 , с помощью пипетки Мора аликвоту 10,00 мл анализируемого раствора перенесем в коническую колбу для титрования, прибавим 4–6 капель раствора тимолфталеина и при перемешивании оттитруем раствором NaOH до появления устойчивой голубой окраски. Титрование повторим до достижения трех результатов, отличающихся не более чем на 0,1 мл, эти результаты усредним и запишем средний объем в тетрадь.

Расчет концентрации NaH_2PO_4 может быть произведен по формуле:

$$c(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{аликвоты})},$$

где $c(\text{NaOH})$ – точная концентрация титранта (моль/л), $V(\text{NaOH})$ – средний объем титранта, пошедшего на титрование (мл), $V(\text{аликвоты})$ – объем аликвоты анализируемого раствора (10,00 мл).

Для определения содержания Na_2HPO_4 , с помощью пипетки Мора аликвоту 10,00 мл анализируемого раствора перенесем в коническую колбу для титрования, прибавим 2–3 капли раствора метилового оранжевого и при перемешивании оттитруем раствором HCl до оранжево-желтой окраски. Титрование повторим до достижения трех результатов, отличающихся не более чем на 0,1 мл, эти результаты усредним и запишем средний объем в тетрадь.

Расчет концентрации Na_2HPO_4 может быть произведен по формуле:

$$c(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{аликвоты})},$$

где $c(\text{HCl})$ – точная концентрация титранта (моль/л), $V(\text{HCl})$ – средний объем титранта, пошедшего на титрование (мл), $V(\text{аликвоты})$ – объем аликвоты анализируемого раствора (10,00 мл).

Система оценивания

За теоретическую часть:

4. Последовательность буферных систем по возрастанию рН – 3 правильно упорядоченные соседние пары по 2 балла 6 баллов
5. Указание величины различия рН 4 балла
6. Верный ответ с обоснованием 2 балла
(если указан верный ответ без обоснования – 1 балл)
7. Указание изменения рН буферного раствора 4 балла
- Указание изменения рН в отсутствие буферного раствора 2 балла

За практическую часть:

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 NaH_2PO_4		Определение Na_2HPO_4	
ΔV , мл	Баллы	ΔV , мл	Баллы
$\leq 0,3$	30	$\leq 0,3$	30
0,31 – 0,4	28	0,31 – 0,4	28
0,41 – 0,5	24	0,41 – 0,5	24
0,51 – 0,6	20	0,51 – 0,6	20
0,61 – 0,8	16	0,61 – 0,8	16
0,81 – 1,0	12	0,81 – 1,0	12
$> 1,0$	8	$> 1,0$	8

- б) Правильность расчета концентраций компонентов оценивается, исходя из среднего объема титранта, полученного участником, безотносительно точности титрования – 2 значения по 1 баллу 2 балла

ИТОГО

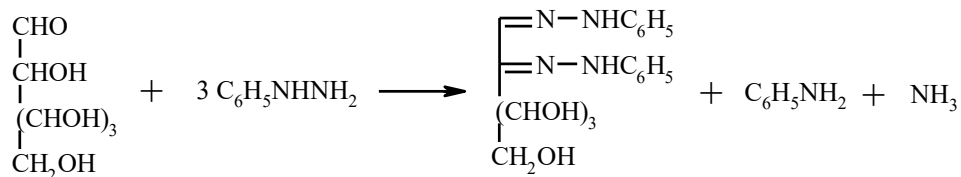
80 баллов

Штрафные баллы: В случае, если участнику понадобится дополнительное количество реактива или анализируемого раствора, его долив (того же варианта) производится в каждом случае со штрафом 2 балла, но не более 8 баллов суммарно.

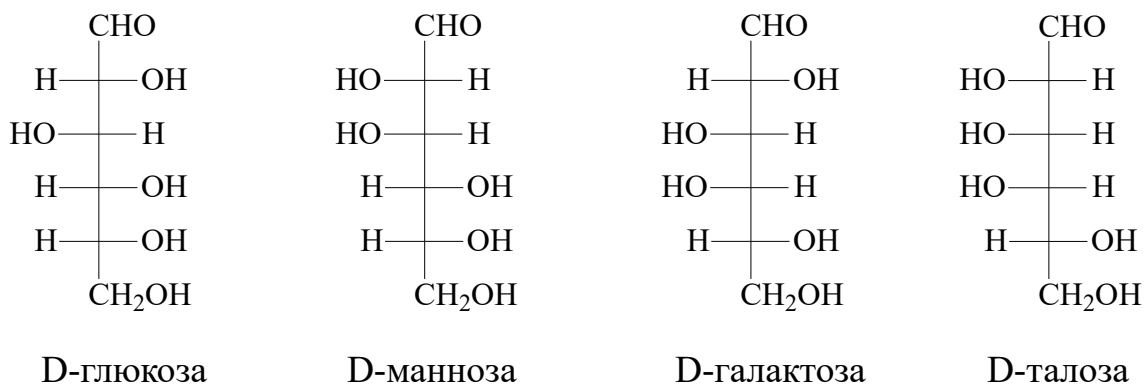
11 КЛАСС

Задание 1

Важной реакцией, позволяющей судить о строении углеводов, является их взаимодействие с фенилгидразином. В результате реакции образуются озаоны – кристаллические вещества ярко-желтого цвета с четкой температурой плавления и характерной формой кристаллов. Образование озаона из альдогексозы протекает с участием карбонильного и соседнего с ним атомов углерода.



Перед Вами структурные формулы четырех альдогексоз:



1а) При действии фенилгидразина на данные альдозы были получены четыре озаона. Два озаона (один из них получен из D-глюкозы) плавилась при 205°C, два других озаона плавилась при 201°C. Укажите температуры плавления озаонов D-маннозы, D-галактозы и D-талозы. Объясните данный результат.

1б) Какую температуру плавления будут иметь озаоны, полученные из D-фруктозы и L-талозы? Ответ поясните.

1в) При окислении альдоз азотной кислотой окисляются карбонильная и первичная спиртовая группы, при этом образуются двухосновные карбоновые кислоты, которые называют альдаровыми, гликаровыми или сахарными. Окисление глюкозы дает глюкаровую, а окисление галактозы – слизевую кислоты. Изобразите структурные формулы глюкаровой и слизевой кислот, полученных из D-глюкозы и D-галактозы. Будут ли эти кислоты обладать оптической активностью? Ответ поясните.

Задание 2

1. Качественный анализ

В четырех пронумерованных пробирках находятся водные растворы галактозы, фруктозы (может содержать примесь глюкозы), лактозы и сахарозы. Используя реактивы Фелинга, Селиванова, Барфедда и водяную баню, идентифицируйте указанные сахара. Результаты проведенных экспериментов объясните и покажите преподавателю.

Реактивы: реактивы Фелинга, Селиванова, Барфедда.

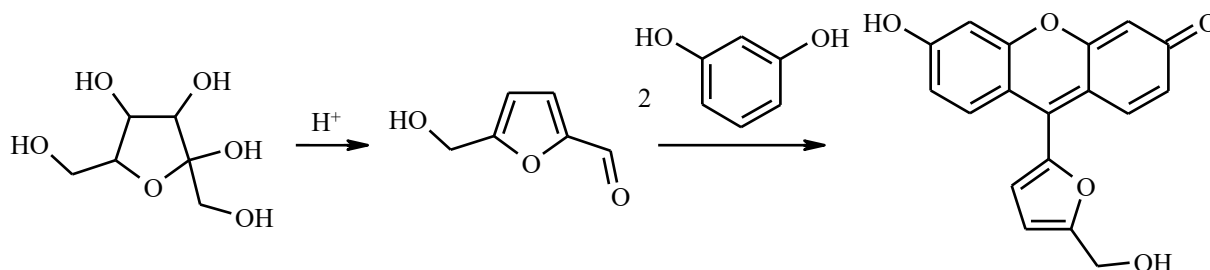
Оборудование: пробирки – 12 шт., штатив для пробирок, глазная пипетка с резиновой грушей, стакан с дистиллированной водой для промывания пипетки, электроплитка, стакан с водой (водяная баня).

Методика проведения пробы Фелинга

В пробирку налейте 1-2 мл исследуемого раствора углевода и прибавьте к нему несколько капель реактива Фелинга. Нагрейте пробирку на кипящей водяной бане в течение 1-2 минут. Положительной реакцией является образование красного осадка. (Реактив Фелинга готовится смешиванием растворов медного купороса, соли винной кислоты и гидроксида натрия).

Методика проведения пробы Селиванова

В пробирку налейте 1-2 мл раствора исследуемого углевода и прибавьте к нему 1 мл реактива Селиванова. Нагрейте пробирку на кипящей водяной бане в течение 1-2 минут. Положительной реакцией является появление ярко красного окрашивания. (Реактив Селиванова готовится растворением резорцина в соляной кислоте).



Методика проведения пробы Барфедда

В пробирку налейте 1-2 мл исследуемого раствора углевода и прибавьте к нему 1 мл реактива Барфедда. Нагрейте пробирку на кипящей водяной бане в течение 1-2 минут. Положительной реакцией является образование красного осадка. (Реактив Барфедда готовится растворением ацетата меди в воде с последующим добавлением нескольких капель уксусной кислоты для создания рН близкого к 7,0).

2. Количественный анализ

Важным метаболитом и регулятором обмена углеводов в организме является такой продукт брожения сахаров, как молочная (2-гидроксипропановая) кислота.

1. Напишите уравнение реакции молочнокислого брожения глюкозы.
2. Проявляет ли молочная кислота оптическую активность? Ответ обоснуйте.
3. Известно, что содержание молочной кислоты в ее концентрированных растворах нельзя определять прямым титрованием щелочью. Однако такое определение возможно методом обратного титрования (когда к пробе добавляют избыток стандартного раствора NaOH, а непрореагировавшую часть щелочи оттитровывают стандартным раствором HCl и содержание молочной кислоты рассчитывают по разности количеств NaOH и HCl). Объясните, в чем причина такого поведения молочной кислоты в ее концентрированном растворе? Приведите соответствующее уравнение реакции. Почему добавление избытка щелочи устраняет вышеуказанную проблему? Приведите соответствующее уравнение реакции.

4. В мерной колбе Вам выдан раствор с неизвестным содержанием молочной кислоты. Доведите выданный раствор до метки, закройте пробкой и тщательно перемешайте, многократно переворачивая колбу.

а) Проведите стандартизацию раствора NaOH (установите концентрацию), оттитровав его имеющимся стандартным раствором HCl. Для этого с помощью пипетки Мора аликвоту 10,00 мл раствора NaOH перенесите в коническую колбу для титрования, прибавьте 2–3 капли раствора фенолфталеина и при перемешивании оттитруйте раствором HCl до обесцвечивания. Титрование повторите до достижения трех результатов, отличающихся не более чем на 0,1 мл, эти результаты усредните и **запишите**

средний объем в тетрадь. На основании результатов титрования рассчитайте концентрацию NaOH.

б) С помощью стандартизованного раствора NaOH и стандартного раствора HCl методом обратного кислотно-основного титрования установите концентрацию (*моль/л*) молочной кислоты в выданном Вам растворе. Для этого с помощью пипетки Мора аликвоту 10,00 мл анализируемого раствора перенесите в коническую колбу для титрования, туда же внесите с помощью другой пипетки Мора 20,00 мл NaOH, прибавьте 2–3 капли раствора фенолфталеина и при перемешивании оттитруйте раствором HCl до обесцвечивания. Титрование повторите до достижения трех результатов, отличающихся не более чем на 0,1 мл, эти результаты усредните и **запишите средний объем в тетрадь**. На основании результатов титрования рассчитайте концентрацию молочной кислоты.

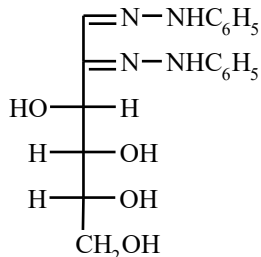
Реактивы: стандартный раствор HCl (концентрация указана на склянке), ~ 0,1 М раствор NaOH, раствор индикатора фенолфталеин.

Оборудование: мерная колба с анализируемым раствором, пробка для мерной колбы, пипетка Мора на 10,00 мл (2 шт.), резиновая груша или пипетатор, капельница с дистиллированной водой, колба для титрования – 3 шт, штатив для титрования, бюретка на 25 мл, воронка для бюретки, капельница для раствора фенолфталеина.

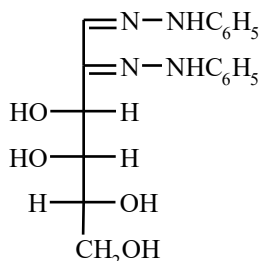
РЕШЕНИЕ (Теренин В.И., Апяри В.В., Феста А.А., Мерцалов Д.Ф.)

Задание 1

1а) Глюкоза и манноза, имеющие идентичную конфигурацию при атомах C_3 , C_4 и C_5 , образуют один и тот же озон с т.пл. $205^\circ C$.



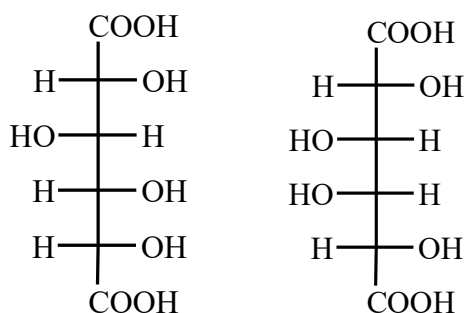
Галактоза и талоза также дают один озон с т.пл. $201^\circ C$.



1б) При образовании озона из D-фруктозы в реакции участвуют только атомы углерода C_1 и C_2 и образуется тот же озон, что и из D-глюкозы.

Известно, что физико-химические характеристики энантиомеров (зеркальных изомеров) одинаковы. Поэтому температура плавления озонов L-и D-талозы одна и та же ($201^\circ C$).

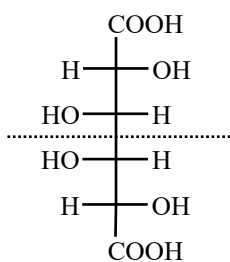
1в) Структурные формулы кислот:



D-глюкокарвая
кислота

Слизевая
кислота

Слизевая кислота, в отличие от глюкокарвой кислоты, не проявляет оптической активности, т.к. ее молекула содержит плоскость симметрии:

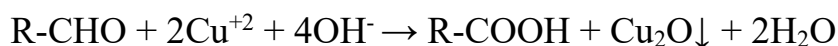


Задание 2

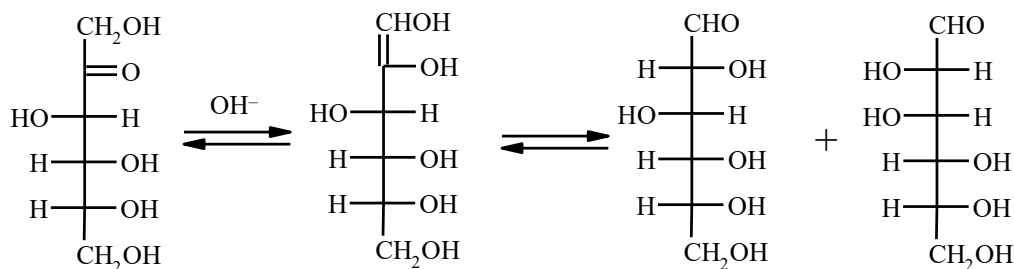
1. Качественный анализ

Различить четыре углевода можно, используя предложенные реактивы. Галактоза и фруктоза – это моносахариды. Галактоза – это альдогексоза, фруктоза – это кетогексоза.

Лактоза и сахароза – это дисахариды. Лактоза – восстанавливающий дисахарид, сахароза – невосстанавливающий дисахарид. При проведении пробы Фелинга протекает окисление альдегидной группы до карбоксильной и восстановление Cu^{+2} до Cu_2O .

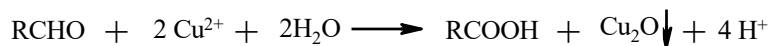


Галактоза, фруктоза и лактоза дают положительную реакцию (красно-коричневый осадок). Фруктоза в щелочной среде изомеризуется в альдозу.



Проба Селиванова позволяет обнаружить кетогексозы. В кислой среде кетогексоза превращается в 5-гидроксиметил-2-фуранальдегид, который с резорцином дает продукт, имеющий ярко красную окраску. Положительную реакцию дает фруктоза (и сахароза, которая при длительном нагревании в соляной кислоте медленно гидролизуется с образованием фруктозы и глюкозы).

При проведении пробы Барфедда окисление альдегидной группы протекает в среде со значением pH, близким к нейтральному. Это позволяет различить моносахарид (альдегидоспирт) и восстанавливающий дисахарид (лактозу), который не окисляется в этих условиях.



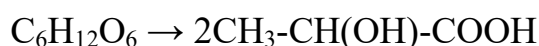
	Галактоза	Фруктоза	Лактоза	Сахароза
Реактив Фелинга	+	+	+	-
Реактив Селиванова	-	+	-	-(+**)
Реактив Барфедда	+	+*	-	-

*Примесь глюкозы дает положительную реакцию Барфедда

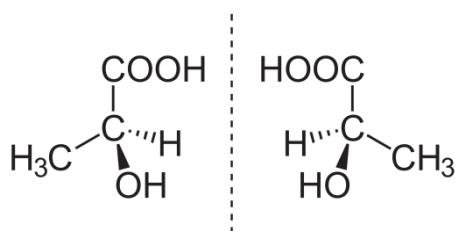
**Нагревание в течение 5-10 минут дает положительную реакцию

2. Количественный анализ

1. Уравнение реакции молочнокислого брожения глюкозы:



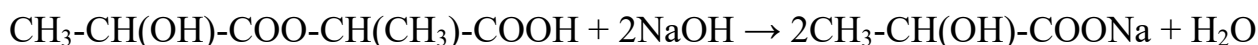
2. Молочная кислота проявляет оптическую активность, так как атом углерода в положении 2 окружен четырьмя разными заместителями и, следовательно, является асимметрическим:



3. В концентрированном растворе молочная кислота вступает в реакцию самоэтерификации, превращаясь в лактоилмолочную кислоту:



Лактоилмолочная кислота медленно гидролизуеться до молочной, что делает невозможным прямое титрование. Однако при добавлении избытка щелочи, гидролиз идет быстро и количественно, что обуславливает возможность обратного титрования:



4. Проводится стандартизация по методике, указанной в условиях.

Расчет концентрации NaOH может быть произведен по формуле:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{аликвоты})},$$

где $c(\text{HCl})$ – точная концентрация HCl (моль/л), $V(\text{HCl})$ – средний объем титранта, пошедшего на титрование (мл), $V(\text{аликвоты})$ – объем аликвоты раствора NaOH (10,00 мл).

Определение содержания молочной кислоты в анализируемом растворе проводится по методике, описанной в условиях.

Расчет концентрации $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ может быть произведен по формуле:

$$c(\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) - c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{аликвоты})},$$

где $c(\text{NaOH})$ – точная концентрация NaOH, установленная на этапе стандартизации (моль/л), $V(\text{NaOH})$ – объем NaOH, добавленный к аликвоте молочной кислоты (20,00 мл), $c(\text{HCl})$ – концентрация HCl (моль/л), $V(\text{HCl})$ – средний объем титранта, пошедшего на титрование (мл), $V(\text{аликвоты})$ – объем аликвоты молочной кислоты (10,00 мл).

Система оценивания

Задание 1:

Вопрос 1а – 3 озаона по 2 балла	6 баллов
(2 балла за каждый правильный ответ с объяснением)	
Вопрос 1б – 2 значения температуры по 2 балла	4 балла
Вопрос 1в – 2 структурные формулы по 2 балла	4 балла
объяснение оптической активности кислот	2 балла

Всего за задание 1 – 16 баллов

Задание 2:

Выполнение качественного анализа:

За каждое правильно определенное вещество (с объяснением) – 6 баллов	24 балла
-------------------------------------------------------------------------	----------

За количественный анализ:

1. Уравнение реакции	2 балла
2. Ответ с обоснованием	2 балла
3. Объяснение особенностей поведения молочной кислоты в концентрированном растворе	2 балла
Два уравнения реакции по 1 баллу	2 балла

а) *Точность стандартизации и 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:

Стандартизация NaOH		Определение молочной кислоты	
ΔV , мл	Баллы	ΔV , мл	Баллы
$\leq 0,4$	15	$\leq 0,4$	15
0,41 – 0,5	14	0,41 – 0,5	14
0,51 – 0,6	12	0,51 – 0,6	12
0,61 – 0,7	10	0,61 – 0,7	10
0,71 – 0,8	8	0,71 – 0,8	8
0,81 – 1,0	6	0,81 – 1,0	6
$> 1,0$	4	$> 1,0$	4

б) *Правильность расчета* концентрации NaOH и молочной кислоты оценивается, исходя из среднего объема титранта, полученного участником, безотносительно точности титрования – 2 значения по 1 баллу

2 балла

ИТОГО

80 баллов

Штрафные баллы: В случае, если участнику понадобится дополнительное количество реактива или анализируемого раствора, его долив (того же варианта) производится в каждом случае со штрафом 2 балла, но не более 8 баллов суммарно.