

Экспериментальный тур Всероссийской олимпиады школьников по химии: современное состояние и особенности



Изучение средствами химии любого явления в окружающем нас мире

Теоретическое осмысление

Экспериментальный опыт

Химия – наука экспериментальная



Важная роль
экспериментального тура
во ВсОШ по химии

Эксперимент – пожалуй, самый действенный путь для создания мотивации и заинтересованности школьника.

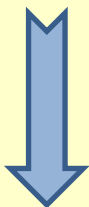


Обучающие функции эксперимента

Три основные функции эксперимента

Воспитательная функция

Освоение навыков работы в лаборатории, ведения лабораторного журнала, формирование аккуратности, точности и наблюдательности



Хороший будущий работник химической сферы

Познавательная функция

Накопление обширного фактического материала о свойствах веществ, его осмысление и систематизация (для химии, функция может реализовываться через целый спектр органов чувств – зрение, обоняние, осязание, что обуславливает прочное закрепление полученных знаний)



Грамотный специалист

Развивающая функция

Формирование логических связей между наблюдаемыми явлениями и химической сутью происходящего, способности объяснить и предсказать химические явления, применить полученные знания для создания новых знаний



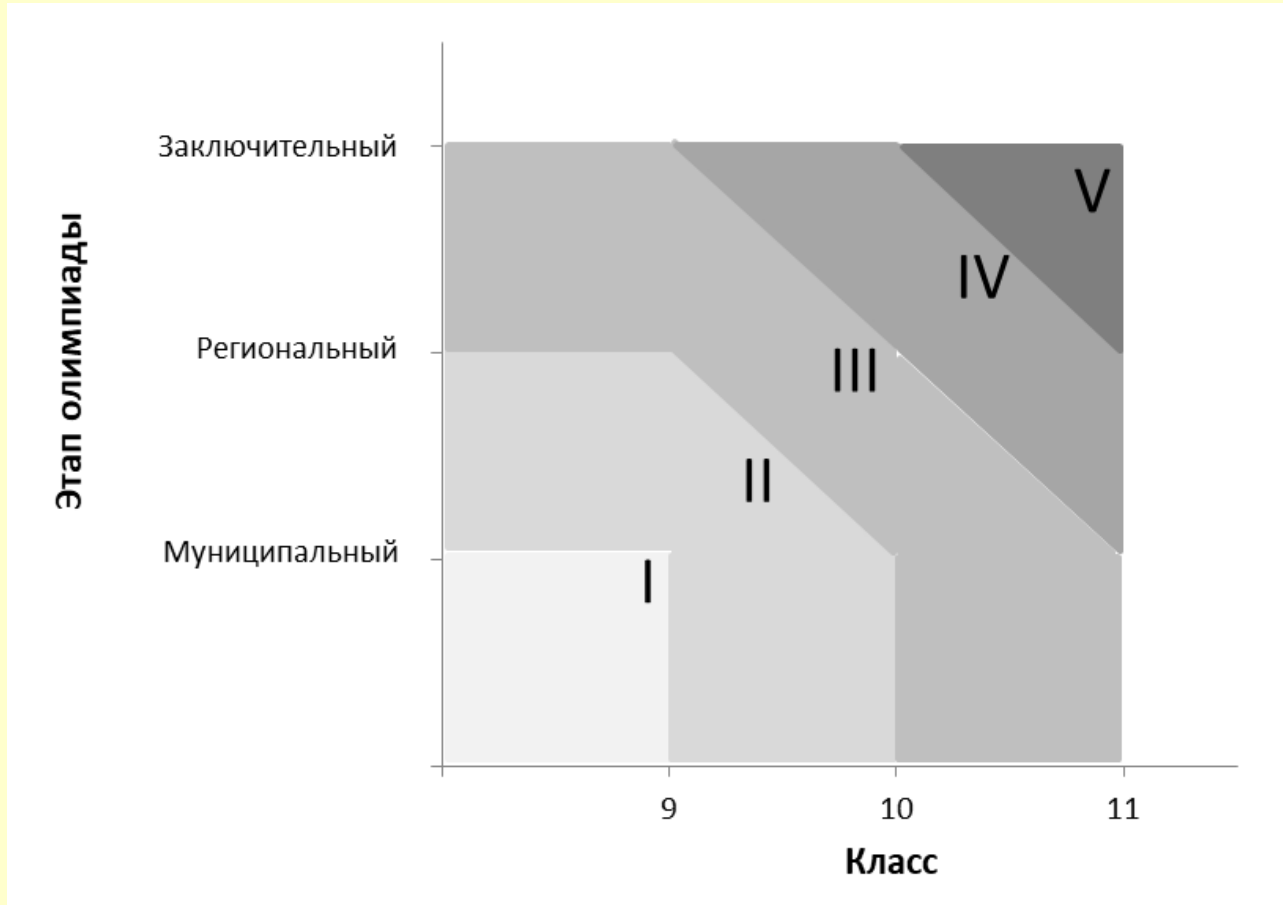
Ученый-химик

Олимпиадная задача, по возможности, должна дать реализоваться всем функциям наиболее полно.

Особенности задач экспериментального тура

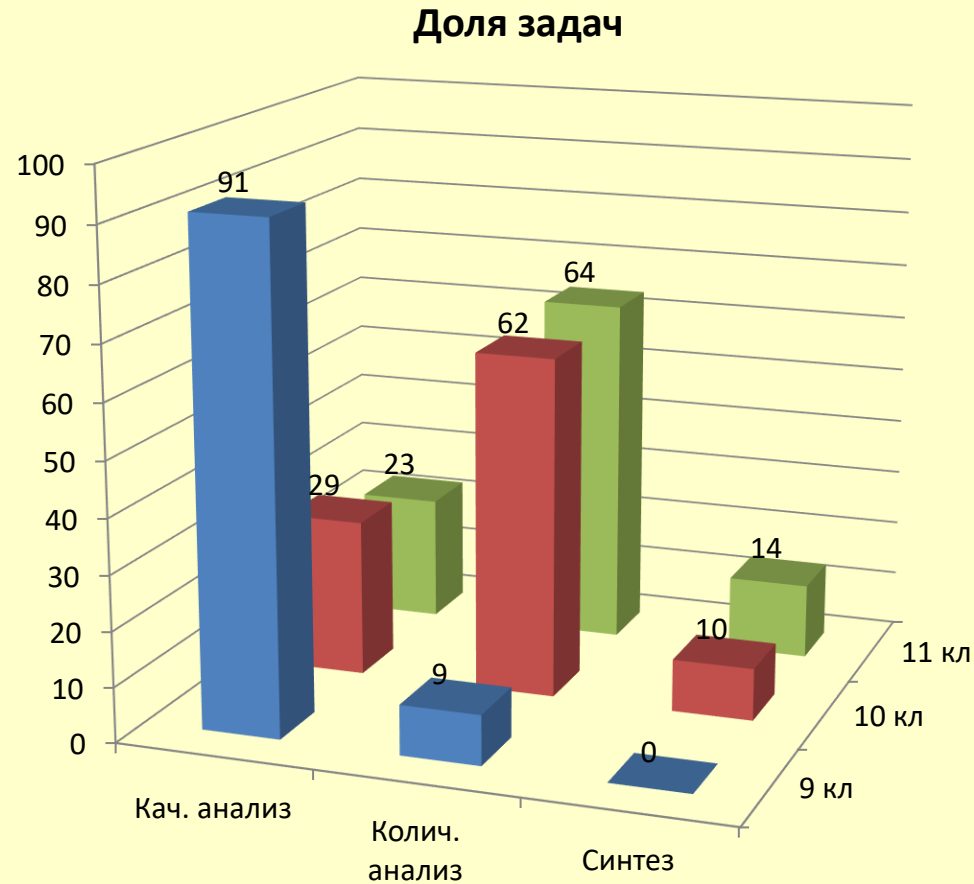
1. Задания охватывают основные разделы курса химии соответствующего класса, базируются на пройденном к моменту проведения олимпиады материале и освоенных навыках работы в лаборатории, включая факультативный курс.
2. Задания призваны дать возможность школьникам продемонстрировать ясность понимания основных законов химии, умение творчески применять их для решения задачи, сообразительность, правильные навыки экспериментальной работы.
3. Задания могут включать межпредметные связи. Это способствует пониманию роли и места химии в жизни и среди других наук: физики, биологии и т.д.
4. Задания учитывают сложность следующего этапа Олимпиады, чтобы получить оптимальный уровень трудности задания и реализовать преемственность между разными уровнями Олимпиады.
5. Желательно, чтобы условия заданий, кроме требования быть интересными и поучительными, были связаны с реальными процессами в природе и технике, отражали связь химии с жизнью. Это способствует развитию активного интереса у учащихся к предмету.

Уровни сложности задач



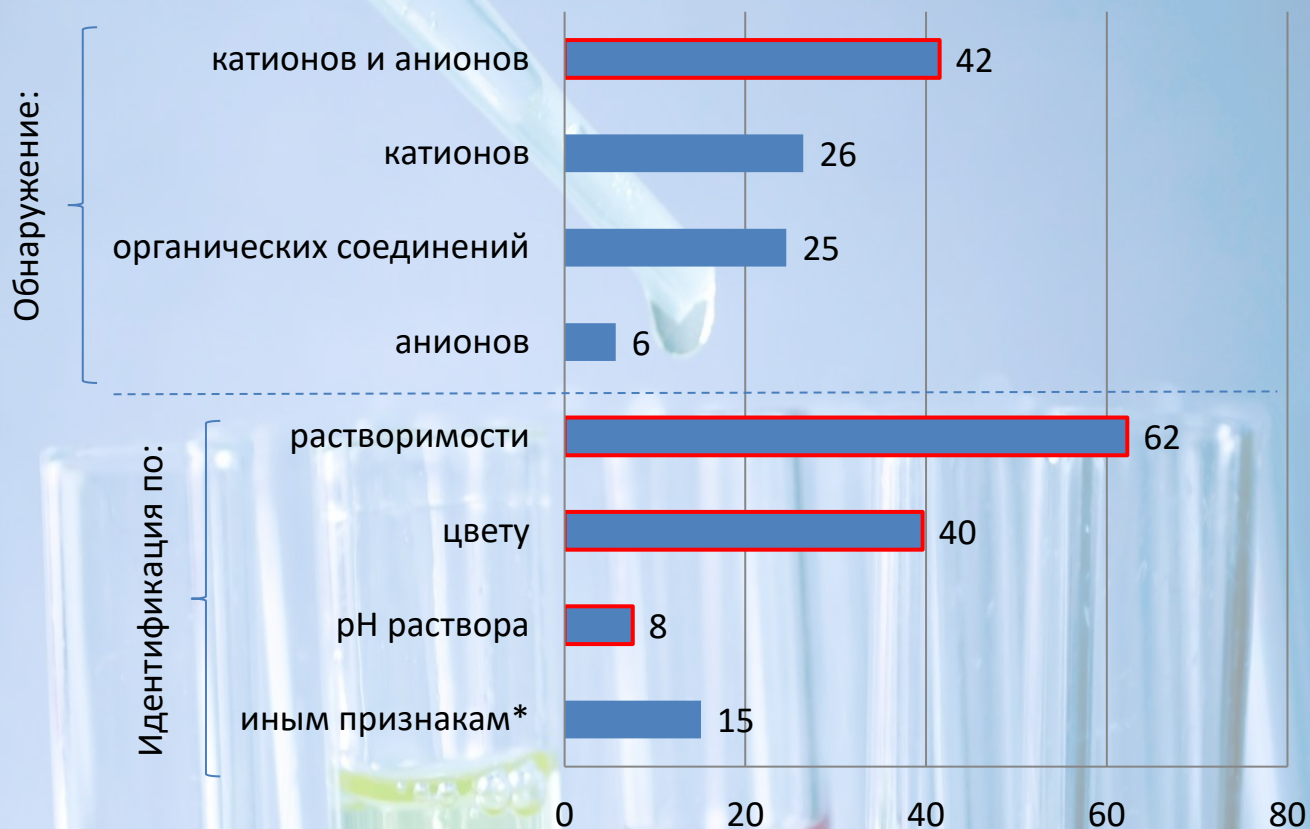
Уровень сложности	Темы
I	<ul style="list-style-type: none"> • Приготовление растворов веществ. Смешивание, разбавление, выпаривание растворов. • Фильтрация на бумажном фильтре. • Взвешивание на технических весах. • Измерение объема жидкости с помощью мерного цилиндра. • Реакции в пробирке. Простейшие варианты обнаружения веществ по характерным признакам и реакциям. • Определение реакции среды с помощью кислотно-основных индикаторов. • Нагревание с помощью горелки и электрической плитки.
II	<ul style="list-style-type: none"> • Качественные реакции на катионы и анионы. • Количественное отделение, промывание и высушивание (на фильтре, в эксикаторе или сушильном шкафу) осадков. • Взвешивание на аналитических весах. • Приготовление раствора точной концентрации в мерной колбе. Взятие аликвоты раствора. Измерение объема жидкости с помощью бюретки. • Расчеты по уравнениям химических реакций.
III	<ul style="list-style-type: none"> • Перекристаллизация веществ из водных растворов. • Общие принципы синтеза в колбе. Использование мешалки и капельной воронки. • Кислотно-основное и окислительно-восстановительное титрование. Стандартизация. • Цветовые переходы индикаторов при кислотно-основном титровании. • Прямое, обратное и косвенное титрование.
IV	<ul style="list-style-type: none"> • Групповые реакции на катионы и анионы. Разделение осадка и надосадочной жидкости для последующего анализа. • Идентификация элементов по окрашиванию пламени. • Комплексонометрическое и осадительное титрование. • Измерение с pH-метром. • Визуальная колориметрия. • Работа с водоструйным насосом. Фильтрация на воронке Бюхнера.
V	<ul style="list-style-type: none"> • Идентификация основных функциональных групп органических соединений. • Количественный анализ с помощью реакций осаждения. • Количественный волюметрический анализ. • Колоночная хроматография. Бумажная тонкослойная хроматография. • Фотоколориметрия. • Синтез в колбе с дефлегматором. Перегонка жидкостей при нормальном давлении. • Жидкостно-жидкостная экстракция.

Основные типы задач



Качественный анализ

Частотность ключевых терминов в задачах качественного анализа



*рН газов, изменение растворимости при нагревании, запах, образование эмульсии, ИК-спектр, и др.

Качественный анализ

1) Идентификация нескольких неизвестных веществ из известного перечня

В пронумерованных пробирках выдаются растворы веществ или непосредственно твердые вещества и требуется установить, в какой пробирке какое вещество находится.

а) Предложены реактивы

б) Дополнительные реактивы
отсутствуют

*← при прочих равных условиях требует более
глубокого логического мышления и умения
действовать в условиях ограниченности входных
данных*

Этот тип задач:

+ позволяет учащимся максимально проявить
творческое мышление и сообразительность

- далек от реальных задач аналитической химии

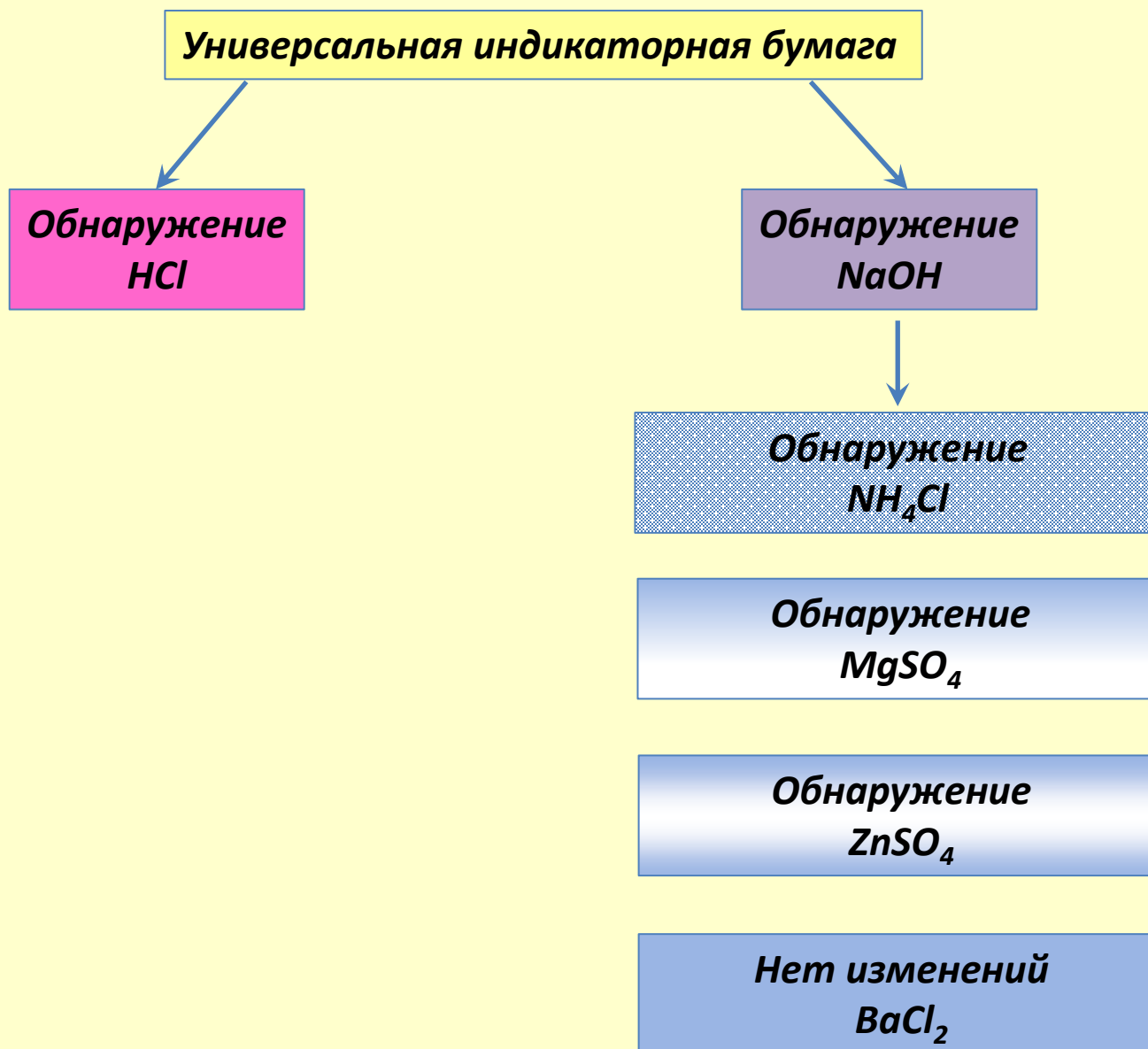
Пример 1

Вам выданы 6 пробирок, в которых находятся растворы индивидуальных веществ: HCl , NaOH , NH_4Cl , MgSO_4 , ZnSO_4 , BaCl_2 .

Используя **эти растворы** и **универсальную индикаторную бумагу**, определите, в какой пробирке находится каждое из веществ. Решение представьте в виде таблицы. Напишите уравнения реакций, подтверждающие открытие веществ.

	HCl	NaOH	NH_4Cl	MgSO_4	ZnSO_4	BaCl_2
HCl	-	-	-	-	-	-
NaOH	-	-	$\text{NH}_3 \uparrow$	\downarrow	\downarrow раств. в изб.	возм. помутн.
NH_4Cl	-	$\text{NH}_3 \uparrow$	-	-	-	-
MgSO_4	-	\downarrow	-	-	-	\downarrow
ZnSO_4	-	\downarrow раств. в изб.	-	-	-	\downarrow
BaCl_2	-	возм. помутн.	-	\downarrow	\downarrow	-

Возможный вариант решения



Пример 2

Вам выданы 6 пробирок, в которых находятся растворы индивидуальных веществ: HCl , NaOH , NH_4Cl , MgSO_4 , ZnSO_4 , BaCl_2 .

Используя **только** эти растворы и ~~универсальную индикаторную бумагу~~, определите, в какой пробирке находится каждое из веществ. Решение представьте в виде таблицы. Напишите уравнения реакций, подтверждающие открытие веществ.

	HCl	NaOH	NH_4Cl	MgSO_4	ZnSO_4	BaCl_2
HCl	-	-	-	-	-	-
NaOH	-	-	$\text{NH}_3 \uparrow$	\downarrow	\downarrow раств. в изб.	возм. помутн.
NH_4Cl	-	$\text{NH}_3 \uparrow$	-	-	-	-
MgSO_4	-	\downarrow	-	-	-	\downarrow
ZnSO_4	-	\downarrow раств. в изб.	-	-	-	\downarrow
BaCl_2	-	возм. помутн.	-	\downarrow	\downarrow	-
Число случаев						
\downarrow нераств. в изб.	0	1	0	2	1	2
\uparrow	0	1	1	0	0	0
\downarrow раств. в изб.	0	1	0	0	1	0

Качественный анализ

2) Идентификация неизвестного вещества по характерным реакциям образующих его ионов или вещества как целого

3) Идентификация компонентов смесей (например, обнаружение катионов или анионов в растворах смесей солей). Более простой вариант – доказательство природы анализируемого вещества/смеси, когда само вещество/смесь известны, но требуется доказать это химически.

Этот тип задач:

+ требует большего объема знания фактического материала

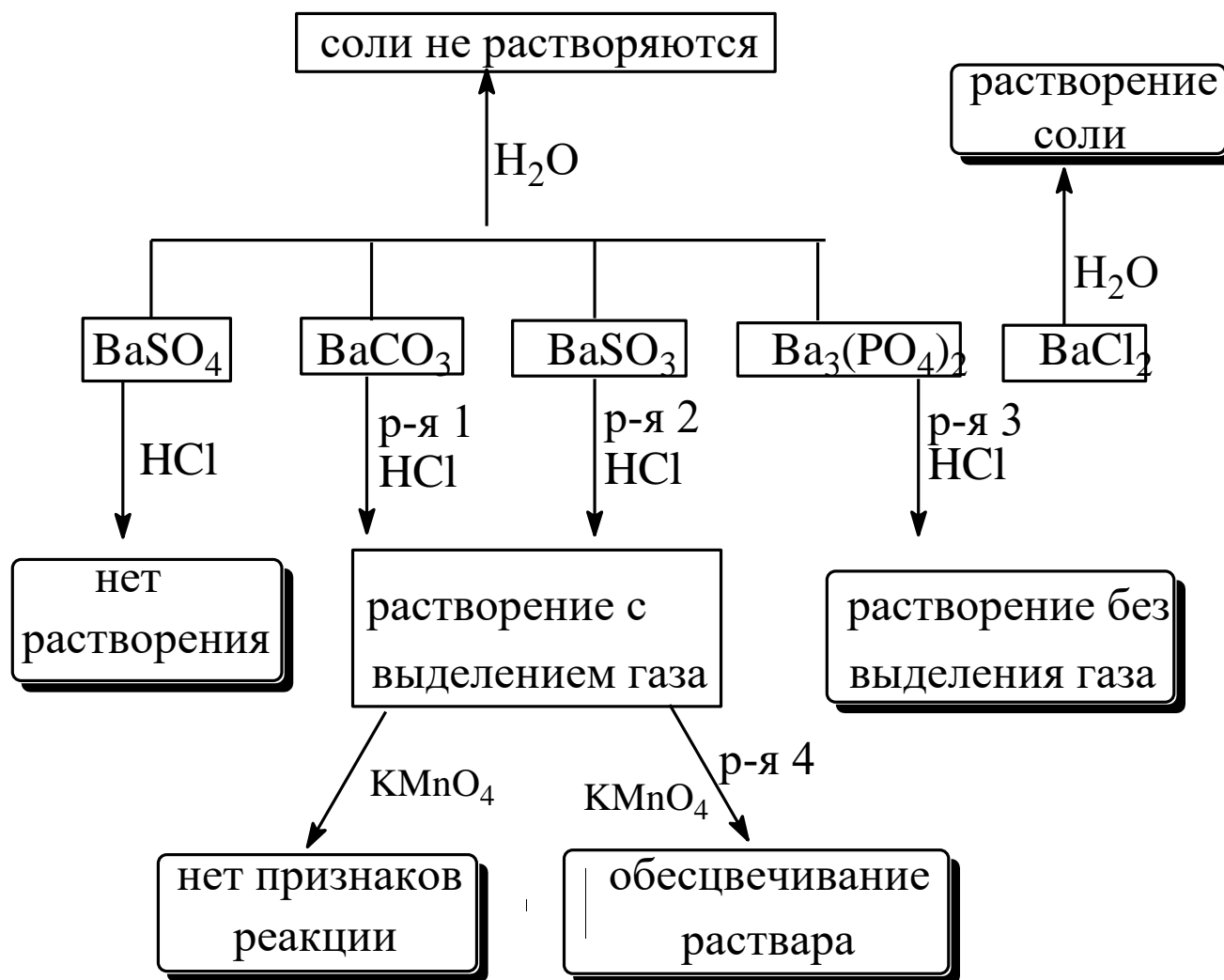
+ имеет более выраженную практическую направленность и привязку к реальным химическим анализам

- требует меньшей степени умения мыслить логически

Пример

В четырех пронумерованных склянках находятся кристаллические соли бария: карбонат, сульфат, сульфит и ортофосфат. Определите содержимое каждой из склянок, используя в качестве дополнительных реактивов воду и разбавленные растворы соляной кислоты и перманганата калия.

Возможный вариант решения

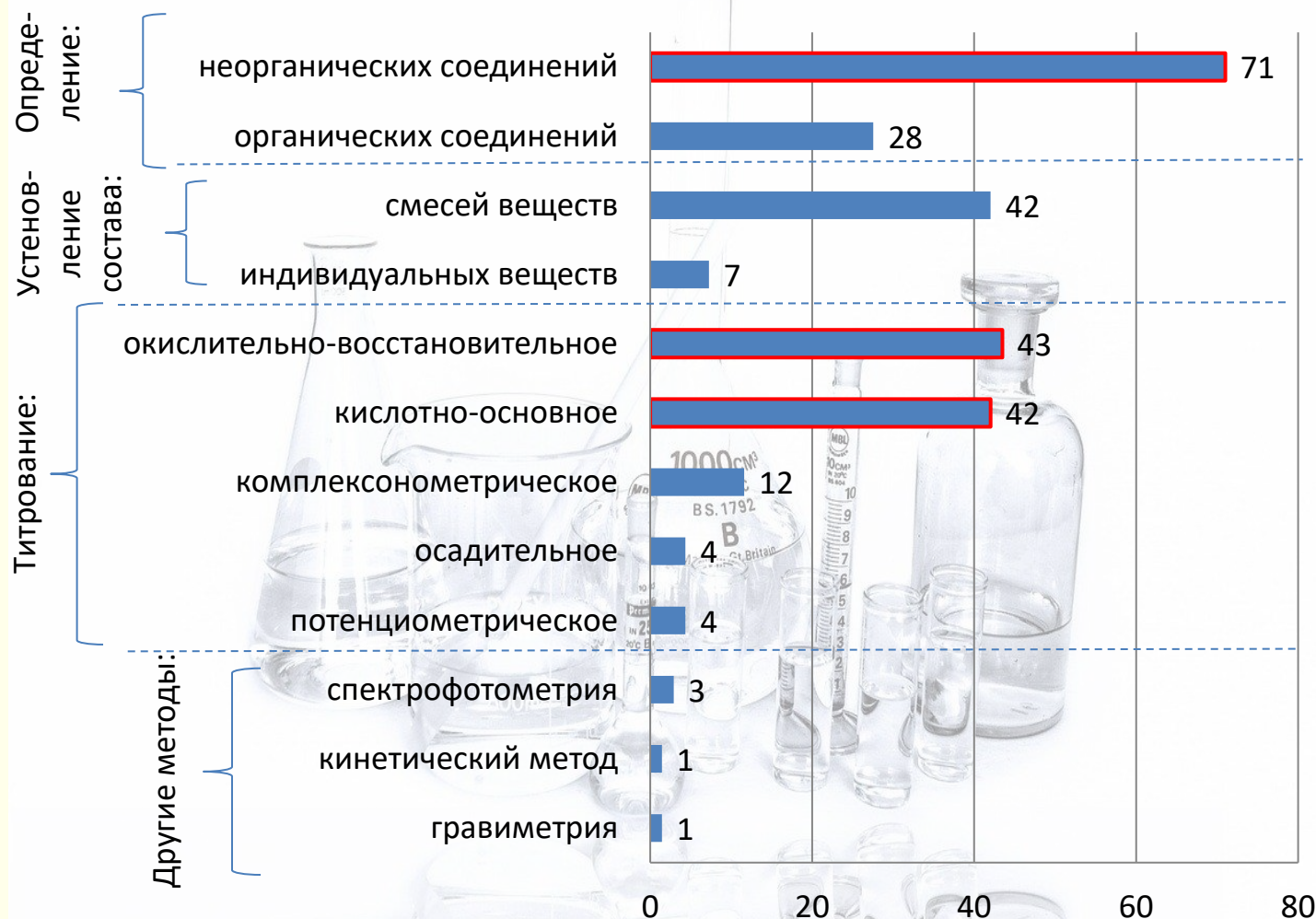


Критерии оценивания

Критерий	Характерный вклад в суммарный балл за задачу
Решение теоретической части задания	не более 30 %
Правильность идентификации веществ	50 – 70 %
Уравнения реакций, наблюдения и другие позиции, составляющие описательную часть эксперимента	30 – 50 %

Количественный анализ

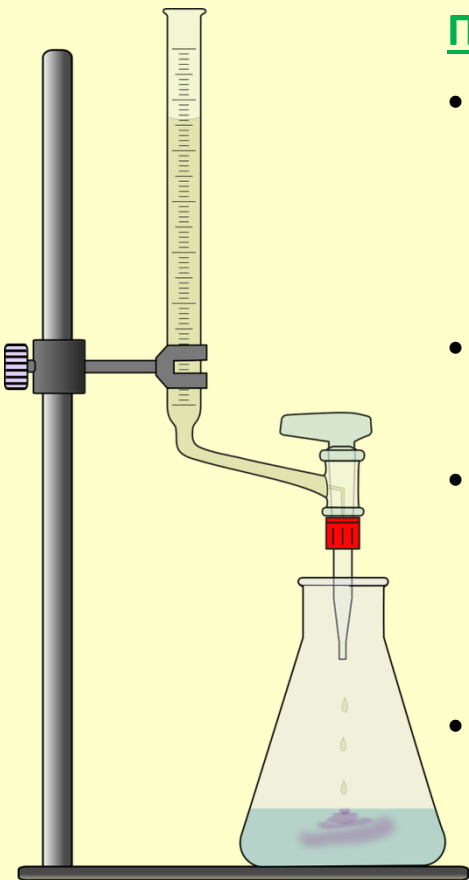
Частотность ключевых терминов в задачах
количественного анализа



Метод титриметрии

Преимущества:

- хорошее понимание школьниками происходящих в ходе эксперимента процессов и используемых расчетных формул, основанных на простых стехиометрических соотношениях реагирующих веществ
- отсутствие необходимости использования сложного аналитического оборудования
- в основу задачи могут быть положены совершенно разные методы (и способы) титрования – кислотно-основное, комплексометрическое, окислительно-восстановительное, осадительное титрование
- гибкость формулирования условий задачи и возможность ее привязки к различным используемым в промышленности, медицине, науке и других сферах жизни ситуациям



Пример

Вам выдан раствор NaOH неизвестной концентрации. Используя в качестве титранта $\sim 0,1 \text{ M HCl}$ (точная концентрация неизвестна) и стандартный раствор Na_2CO_3 , найдите концентрацию щелочи в выданном растворе. Напишите уравнения реакций, протекающих в ходе титрования.

Методика стандартизации HCl по Na_2CO_3

В чистую коническую колбу для титрования отбирают пипеткой Мора аликвотную часть $10,00 \text{ мл}$ раствора Na_2CO_3 , добавляют $1 - 2$ капли раствора индикатора метилового оранжевого и титруют $\sim 0,1 \text{ M HCl}$ до изменения окраски из желтой в красно-оранжевую. Титрование повторяют до достижения 3 результатов, отличающихся не более чем на $0,2 \text{ мл}$. Эти результаты усредняют и рассчитывают точную концентрацию HCl .

Методика определения содержания NaOH

В чистую коническую колбу для титрования отбирают пипеткой Мора аликвотную часть $10,00 \text{ мл}$ раствора NaOH , добавляют $1 - 2$ капли раствора индикатора метилового оранжевого и титруют раствором HCl до изменения окраски из желтой в красно-оранжевую. Титрование повторяют до достижения 3 результатов, отличающихся не более чем на $0,2 \text{ мл}$. Эти результаты усредняют и рассчитывают точную концентрацию NaOH .

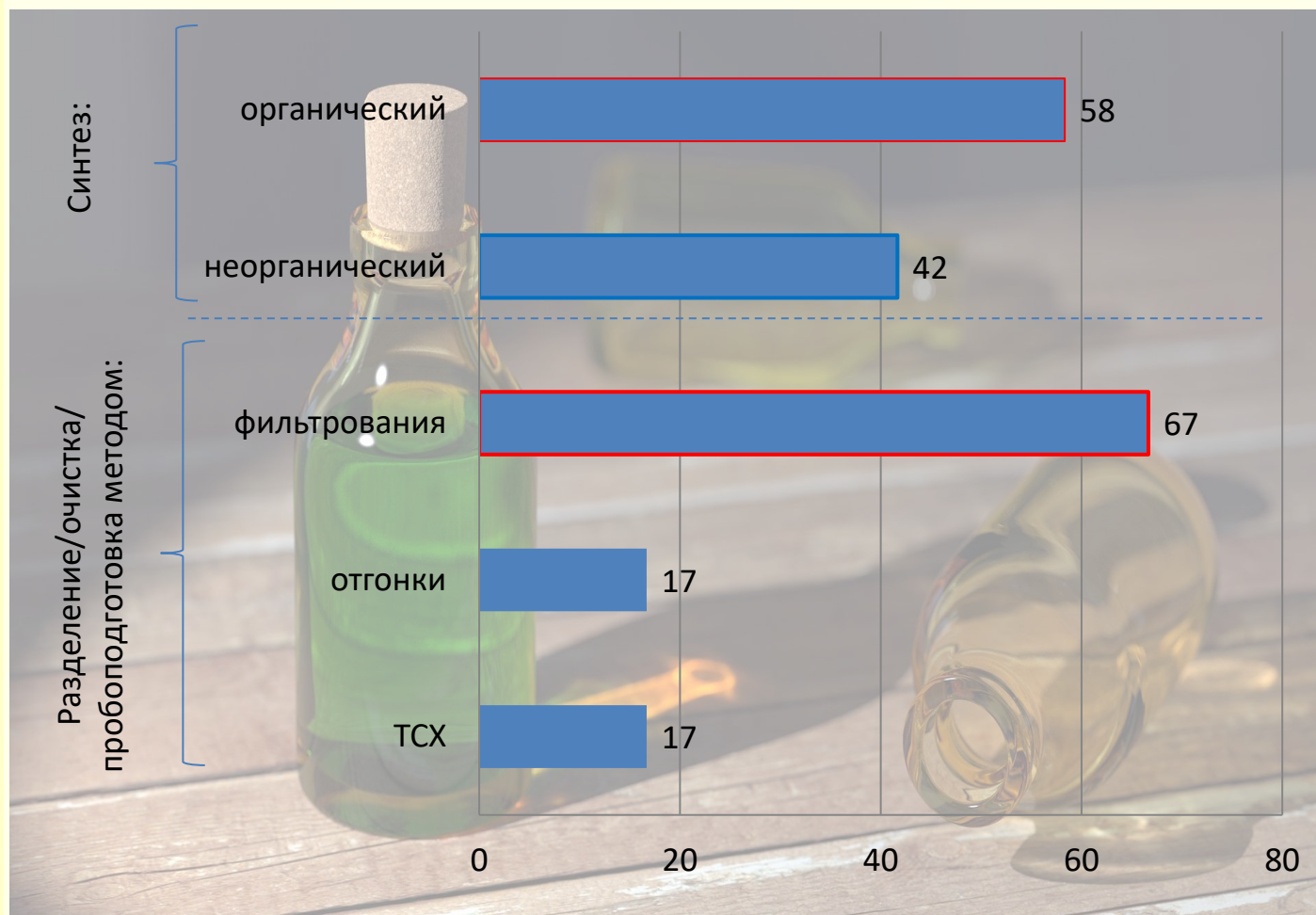
Критерии оценивания

Критерий	Характерный вклад в суммарный балл за задачу
Решение теоретической части задания	не более 30 %
Точность титрования*	60 – 80 %
Уравнения реакций, наблюдения и другие позиции, составляющие описательную часть эксперимента	20 – 40 %
Аккуратность работы (штрафы)	не более 10 %

*Желательно предусмотреть «утешительный» балл, то есть ненулевой минимальный балл, который участник получит даже в случае очень плохой точности титрования, **на уровне 20 %** от суммарного балла за задачу

Синтез

Частотность ключевых терминов в задачах синтеза



Синтез

Задачи синтеза требуют не интерпретации наблюдаемых эффектов и получения информации о системе, а, напротив, умения добиться того или иного эффекта/результата в максимальной степени, достичь конкретной цели, пользуясь приведенной в условии информацией. Например, синтезировать то или иное вещество, имея известные реактивы. Изучить его химические свойства.

Этот тип задач:

- + учит анализировать возможности для достижения конкретной цели
- + воспитывает аккуратность при выполнении эксперимента
- относительно сложная и неоднозначная оценка результата

Критерии оценивания

Критерий	Характерный вклад в суммарный балл за задачу
Решение теоретической части задания	не более 30 %
Выход целевого продукта*	40 – 50 %
Изучение химических и других свойств продукта	10 – 20 %
Уравнения реакций, наблюдения и другие позиции, составляющие описательную часть эксперимента	30 – 50 %
Аккуратность работы (штрафы)	не более 10 %

*Желательно предусмотреть «утешительный» балл, то есть ненулевой минимальный балл, который участник получит даже в случае полной потери целевого продукта, **на уровне 20 %** от суммарного балла за задачу

Реактивы и оборудование

На примере регионального этапа 2020 года

Реактивы и оборудование приведены в расчете **на одного участника**, если не указано иное.

Девятый класс (качественный анализ)

Реактивы: 0,5 М HCl , 0,5 М H_2SO_4 , 1 М $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (по 20–30 мл), 0,5 М растворы Na_2CO_3 , KCl , BaCl_2 , AlCl_3 , ZnSO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (по 5–10 мл), **дистиллированная вода (0,1–0,2 л)**.

Оборудование: штатив на 8–10 пробирок (1 шт), **штатив** на 12–15 пробирок (1 шт), **пробирки на 10–15 мл** (14–20 шт), склянки с крышками на 20–30 мл (3 шт), **глазная пипетка или пипетка Пастера** (1 шт), **стакан на 100–150 мл** (1 шт).

Десятый класс (количественный анализ)

Реактивы: 0,1 М NaOH (120 мл), 1 М CH_3COOH (10 мл), 0,5 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (10 мл), индикатор: **фенолфталеин** 0,1 %-ный раствор в 60 %-ном этаноле (1 мл), дистиллированная вода (0,2–0,3 л).

Оборудование: **мерные колбы на 100 мл с пробками** (2 шт), **бюретка на 25 мл** (1 шт), **пипетка Мора на 10 мл** (1–2 шт), **воронка для бюретки** (1 шт), склянка на 120–150 мл (1 шт) или склянка на 0,5 л **на 3–4 человек**, **колбы для титрования на 100 мл** (1–3 шт), **капельница на 10–20 мл** (2 шт **на 3–4 человек**).

Одиннадцатый класс (качественный анализ)

Реактивы: 0,2 М водные растворы уксусной, щавелевой, лимонной кислот, глицерина, изопропанола, ацетата, оксалата и цитрата натрия (по 5–10 мл); 0,4 М водные растворы щавелевой кислоты и глицерина (по 5–10 мл), 0,4 М водные растворы лимонной кислоты и изопропанола (по 2,5–5 мл); 0,2 М CuSO_4 (10 мл), 0,2 М NaOH (10 мл), 1,2 М NaOH (3,5–7 мл), универсальная или лакмусовая **индикаторная бумага** (6–12 полосок), дистиллированная вода (0,1–0,2 л).

Оборудование: штатив на 12–15 пробирок (2 шт), пробирки или другие склянки на 10–15 мл (12 шт), пробирки на 10–15 мл (10–16 шт), **глазная пипетка или пипетка Пастера** (1 шт), **стакан на 100–150 мл** (1 шт).

+ CaCl_2 ,
 NH_4Cl , FeCl_3 ,
метилловый
оранжевый

+ электроплитка

Структура задачи

На примере задачи 10 класса регионального этапа 2020 года

Органические кислоты, такие как уксусная ($K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$) и щавелевая ($K_{a,1} = 5,6 \cdot 10^{-2}$, $K_{a,2} = 5,4 \cdot 10^{-5}$), широко используются в промышленности и в быту. Поэтому важно уметь определять содержание этих веществ в растворах, что может быть сделано методом кислотно-основного титрования.

Задания:

Теоретическое задание

1. **Напишите реакции**, протекающие при титровании CH_3COOH и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ раствором NaOH с индикатором фенолфталеин (область перехода $\Delta\text{pH} = 8 \div 10$).
2. **Объясните**, почему для этих целей не применяют индикатор метиловый оранжевый (область перехода $\Delta\text{pH} = 3,4 \div 4,4$)?
3. Для каждой из двух кислот в общем виде выведите формулу, связывающую ее массу (m) в колбе объемом V_k с объемом NaOH (V_{NaOH}), пошедшим на титрование аликвоты этого раствора V_a , если молярная концентрация щелочи равна c_{NaOH} . Молярную массу кислоты, обозначьте $M_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ или $M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$, соответственно.

Практическое задание

4. С использованием выданных Вам реактивов и оборудования **определите содержание** каждой из кислот (m , g) в выданных Вам колбах.

Реактивы:

NaOH (стандартный раствор, концентрация указана на склянке), индикатор фенолфталеин (область перехода $\Delta\text{pH} = 8 \div 10$)

Оборудование:

бюретка в штативе, пипетка Мора (10,00 мл), колбы для титрования 1–3 шт, воронка для бюретки

Методика титрования

Растворы кислот, полученные в **мерных колбах, доводят до метки** дистиллированной водой и **тщательно перемешивают**. Бюретку через воронку заполняют стандартным раствором NaOH . С помощью **пипетки Мора переносят в колбу для титрования** аликвотную часть анализируемого раствора кислоты (10,0 мл), добавляют 2 капли индикатора фенолфталеина и **титруют** раствором NaOH до изменения окраски раствора из бесцветной в розовую, устойчивую в течение не менее 30 секунд. Для установления точной концентрации кислоты, **титрование повторяют до достижения 3 результатов, отличающихся не более чем на 0,1 мл**. Эти результаты усредняют и **записывают средний объем титранта (мл)** в рабочую тетрадь. По полученным данным **рассчитывают** массу (g) каждой из кислот в колбах.

Особенности оценивания задачи

Система оценивания

1. Уравнения реакций – 2 уравнения по 1 б
2. Обоснование невозможности использования метилового оранжевого
3. Вывод формул – 2 формулы по 2 б

2 балла

2 балла

4 балла

Теоретическая часть

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

Практическая часть

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

2 балла

40 баллов

ИТОГО

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, но не более 8 баллов суммарно.

Штрафные баллы

Другие особенности оценивания задач

- Учет возможности арифметических ошибок в расчетных блоках задачи
- Согласование оценки «на месте»

A photograph of various laboratory glassware. In the foreground, a large beaker is partially filled with a clear liquid. Behind it, a volumetric flask with a label 'Perman...' and '25' is visible. To the right, a graduated cylinder is shown with a scale from 4 to 10. The background features a large Erlenmeyer flask with a label '100CM³' and 'N 20°C'. The text 'Спасибо за внимание!' is overlaid in the center.

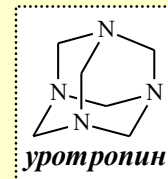
Спасибо за внимание!

Особенности подготовки и проведения экспериментального тура

- Специально оборудованный химический практикум. Для выполнения экспериментального тура участники получают необходимые реактивы, оборудование и тетради (лабораторные журналы) для оформления работы, а также справочную информацию (таблица Д.И. Менделеева, таблица растворимости и т.п.)
- Индивидуальное укомплектованное рабочее место (часть реактивов и оборудования можно сделать общими, но, как правило, не более чем на 4 – 5 человек)
- Рассадка участников (исключение возможности для участников списать, помешать друг другу)
- Исходные растворы реактивов и комплекты оборудования одинаковые для всех участников. Растворы, меняющие свой состав при хранении (NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, NH_3 , KMnO_4 и т.д.), следует готовить незадолго до проведения экспериментального тура и хранить с соответствующими предосторожностями (в закрытой таре или склянках темного стекла или др.)
- Растворы для количественного анализа необходимо стандартизовать (как правило, оптимальная методика стандартизации дается в методических указаниях)
- Дополнительные комплекты вариантов задач (обычно 5 – 10) на случай порчи участниками оборудования и пролива растворов
- Регламент проведения отдельных задач включает выделение определенного времени на выполнение заданий теоретической части. После окончания этого времени, работы (на отдельных подписанных листах) собирают для проверки и допускают участников к выполнению практической части.
- Краткий инструктаж участников по технике безопасности, об особенностях выполняемой задачи и предусмотренных штрафных баллах

Пример

Задача регионального этапа 2011 г для 11 класса



Гексаметилентетрамин (уротропин) – белые кристаллы сладкого вкуса, одно из очень немногих синтетических лекарственных средств, используемых в настоящее время, с более чем 100-летней историей: его начали применять ещё в 1884 г., и сейчас это вещество можно приобрести в любой аптеке (например, в смеси с хлоридом кальция под названием «кальцекс»).

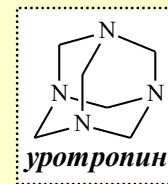
Другое замечательное свойство уротропина – способность сгорать без образования золы. Таблетки или брикеты «сухого горючего» состоят именно из уротропина с небольшой добавкой парафина. Хотя сухое горючее почти всегда можно купить в хозяйственном магазине или там, где торгуют туристическим снаряжением, в небольшом количестве можно изготовить его и в лаборатории. Впервые синтез уротропина осуществил 150 лет назад (1860 г.) Александр Михайлович Бутлеров.

Сегодня Вам предлагается получить уротропин из предложенных реактивов и проделать некоторые характерные для этого вещества реакции.

Изучение свойств синтезированных веществ

Помимо синтеза как такового и теоретических вопросов, задачи могут сопровождаться указаниями по изучению свойств полученного вещества.

Пример (к предыдущей задаче)



а) С помощью шпателя отберите немного (около $\frac{1}{3}$ полученного Вами вещества) уротропина, поместите его на несгораемую подложку и подожгите.

Напишите уравнение **реакции горения уротропина**.

б) Небольшое количество уротропина с помощью шпателя поместите в пробирку, добавьте ~1 мл раствора серной кислоты и слегка подогрейте на водяной бане. Понюхайте (осторожно!) выделяющиеся пары.

Приведите уравнение реакции **гидролиза уротропина** в кислой среде. Предложите реактивы, с помощью которых можно было бы идентифицировать образовавшиеся продукты гидролиза. Напишите уравнения соответствующих реакций идентификации и укажите наблюдаемые при этом эффекты.

в) Поместите в пробирку немного (3–4 кристаллика) твёрдого гексагидрата хлорида **кобальта** ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и примерно столько же твёрдого **уротропина**. Тщательно перетрите содержимое пробирки с помощью сухой стеклянной палочки (следите за тем, чтобы палочка не разбила пробирку). Что наблюдаете?

Объясните появление голубой окраски твёрдой смеси в пробирке. Напишите уравнение реакции, поясняющее Ваш ответ.