



50th IChO 2018

International Chemistry Olympiad
SLOVAKIA & CZECH REPUBLIC

BACK TO WHERE IT ALL BEGAN

ТРЕНИРОВОЧНЫЕ СБОРЫ КАНДИДАТОВ В КОМАНДУ РОССИИ

ОТБОРОЧНАЯ ОЛИМПИАДА. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ТУР

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

13 июня 2018 г.

г. Москва - 2018 г.

Реактивы

Реагент	Кол-во	Емкость	Задача
о-Фенилендиамин	10.8 г	Склянка	1
Уксусная кислота ледяная	9 мл	Склянка	1
Соляная кислота, концентрированная	-	1 банка на стол	1
20% раствор аммиака (-	Емкость под тягой	1
Уголь активированный	1 г	Бюкс	1
Вода дистиллированная	-	Промывалка	1, 2
Раствор Cu^{2+} для построения калибровочной кривой, Вам предстоит установить точную концентрацию	~10 мл	Мерная колба, 100 мл	2 А, Б
Образец Cu^{2+} неизвестной концентрации	5-7 мл	Центрифужная пробирка, 15 мл	2 Б
Персульфат аммония (42 г/л) – раствор В	20 мл	Баночка, 30 мл	2 Б
Смесь бромид аммония (180 г/л) и аскорбиновой кислоты (1г/л) – раствор А	20 мл	Баночка, 30 мл	2 Б
Индикатор (смесь метиленового синего и метиленового красного)	1 мл	Пробирка Эппендорф	2 Б
Йодид калия (10% раствор)	150 мл	Баночка, 150 мл	2 А, В
Соляная кислота, 2М	100 мл	Баночка, 150 мл	2 А, В
Тиосульфат натрия, 0.05М	150 мл	Баночка, 150 мл	2 А, В
Крахмал (0.5-1%)	20 мл на 3 чел.	Капельница, 30 мл	2 А, В
Бромид-броматная смесь	50 мл	Баночка, 100 мл	2 В
Салициловая кислота	Требуется определить	Бюкс	2 В
Этиловый спирт	0.5л на 3 чел.	Промывалка	2 В

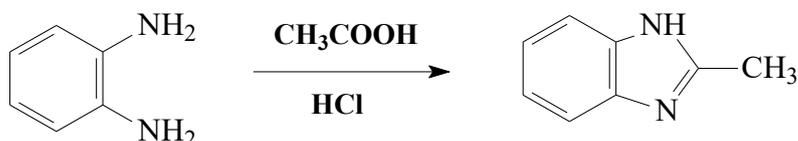
Оборудование

Наименование	Кол-во	Задача
Штатив лабораторный с лапкой	1	1
Колба круглодонная 50 мл	1	1
Обратный холодильник	1	1

Мешалка с нагревом или плитка	1	1
Прибор для фильтрования под вакуумом	1	1
Воронка коническая	1	1
Фильтровальная бумага	-	1
Чашка Петри	1	1
Металлический шпатель	1	1
Цилиндр, 10 мл (для уксусной кислоты)	1	1
Штатив для пробирок	1	2 Б
Цилиндр, 10 мл (для HCl)	1	2
Цилиндр, 50 мл (для KI)	1	2 А, В
Пипетка, 5 мл	1	2 Б, В
Пипетка, 1 мл или 2 мл	3	2 Б
Пробирки	11	2 Б
Маркер	1	2
Стеклянная палочка	1	2 Б
Капилляр (для индикатора)	1	2 Б
Миллиметровка	1	2 Б
Секундомер	1	2 Б
Штатив с держателем для бюретки	1	2 А, В
Стакан, 50 мл (под бюретку)	1	2 А, В
Пипетка Мора, 10 мл	3	2 А, В
Бюретка, 25 мл (для Na ₂ S ₂ O ₃)	1	2 А, В
Стеклянная воронка	1	2 А, В
Колба Эрленмейера (коническая плоскодонная), 100 мл	2	2 А, В
Мерная колба с пробкой, 25 мл (для разбавления раствора Cu ²⁺)	1	2 Б
Мерная колба с пробкой, 100 мл (для раствора салициловой кислоты)	1	2 В
Часовое стекло	2	2 В
Пипетатор	1	2

Задача 1. Синтез 2-метилбензимидазола (15 баллов)

Вопрос	Масса/чистота	1.1	1.2	1.3	1.4	Итого
Техн. балл	80	5	5	5	5	100



Методика

Закрепите круглодонную колбу ёмкостью 50 мл в лапке штатива. Поместите в колбу: 10,8 г о-фенилендиамина при помощи шпателя, 9 мл уксусной кислоты при помощи мерного цилиндра и 1-2 мл концентрированной соляной кислоты из банки с пипеткой (одна на 4 участников, расположена на столе). Присоедините обратный холодильник, аккуратно откройте воду и расположите колбу над плиткой (мешалкой с нагревом). Кипятите реакционную смесь с обратным холодильником в течение 90 мин., после чего уберите плитку в сторону, добавьте через горло колбы 12 мл воды и 1 г активированного угля. Верните плитку под колбу и кипятите ещё 15 мин.

Отставьте плитку в сторону и дайте реакционной смеси остынуть до комнатной температуры. Отфильтруйте уголь на **конической воронке** и осторожно **под тягой** подщелачивайте фильтрат 20% раствором аммиака (**очень медленно!**) до появления в реакционной смеси слабого запаха аммиака. Выпавший осадок отфильтруйте под вакуумом и тщательно промойте холодной водой (4x5 мл) на фильтре.

Подпишите фильтр с продуктом и сдайте преподавателю для осушения (в сушильном шкафу при 100-110 °С).

Примечание. После высушивания до постоянной массы преподаватель взвесит Ваш продукт и определит его температуру плавления.

Параметр	M.V.	A	B	y	z	Max grade
Выход, %	70	60	80	0	81	80 техн. балла

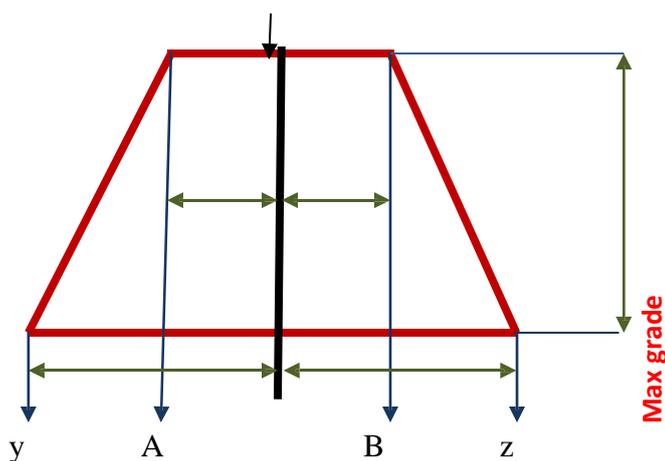
Если $A < \text{Значение} < B$, то Оценка = Maxgrade

Если Значение $< y$, то Оценка = 0, Если Значение $> z$, то Оценка = 0

Если $y < \text{Значение} < A$, то Оценка = Maxgrade $\times (\text{Значение} - y) / (A - y)$

Если $B < \text{Значение} < z$, то Оценка = Maxgrade $\times (z - \text{Значение}) / (z - B)$

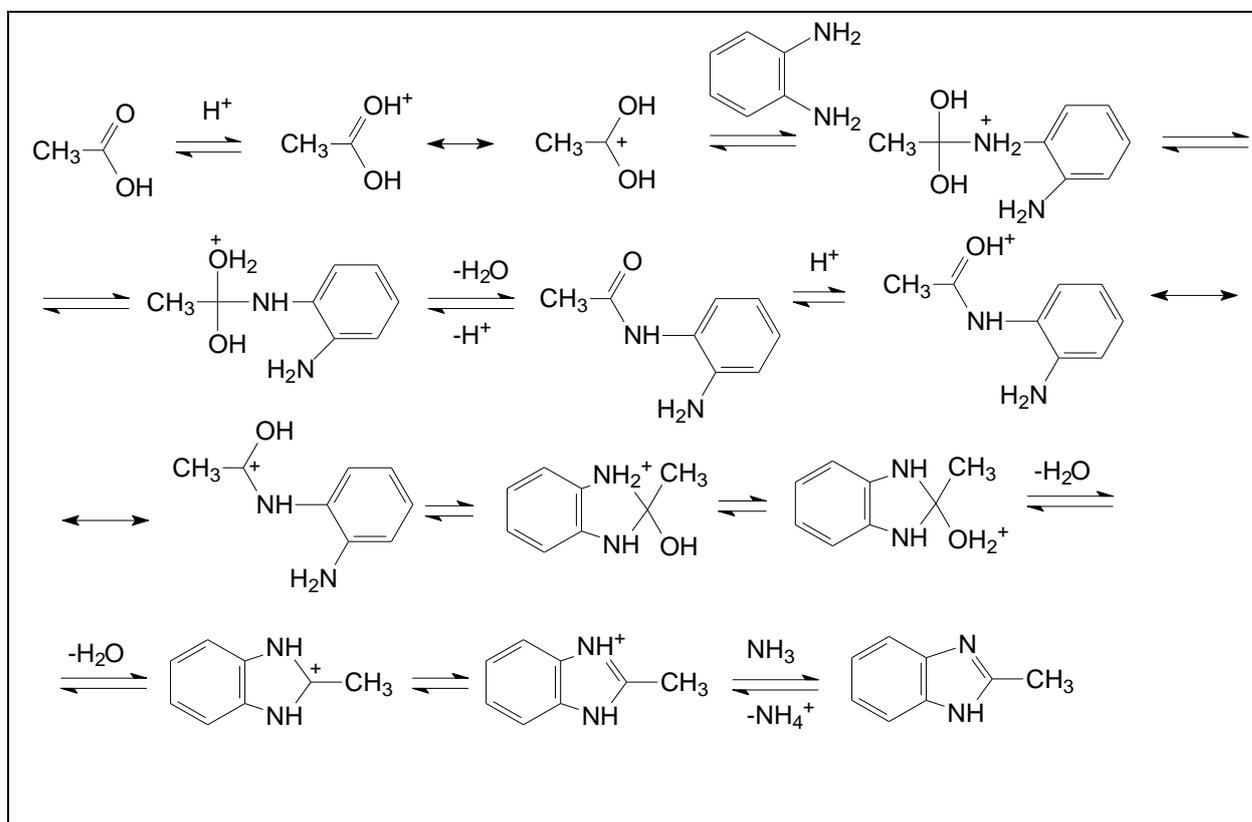
Истинное значение (M.V.)



Техн. балл участника = Оценка за массу * Корректирующий фактор ($t_{\text{плав.}}$)

У всех участников, сдавших продукт, корректирующий фактор равен 1.

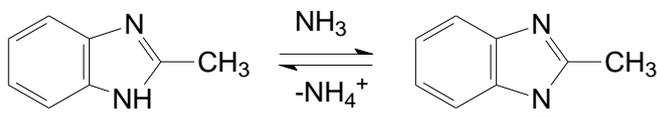
1.1. Напишите подробный механизм протекающей реакции.



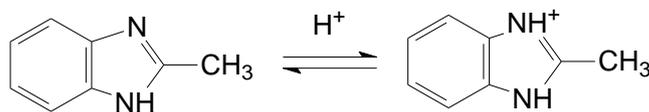
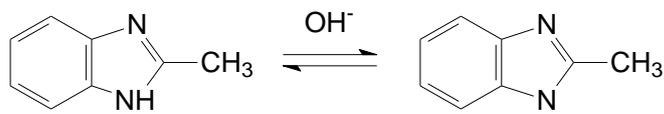
1.2. Почему при добавлении водного раствора аммиака следует прибавлять его медленно и небольшими порциями? Напишите схемы протекающих реакций.

Причина: Возможно дальнейшее депротонирование бензимидазола с образованием растворимой в воде соли.

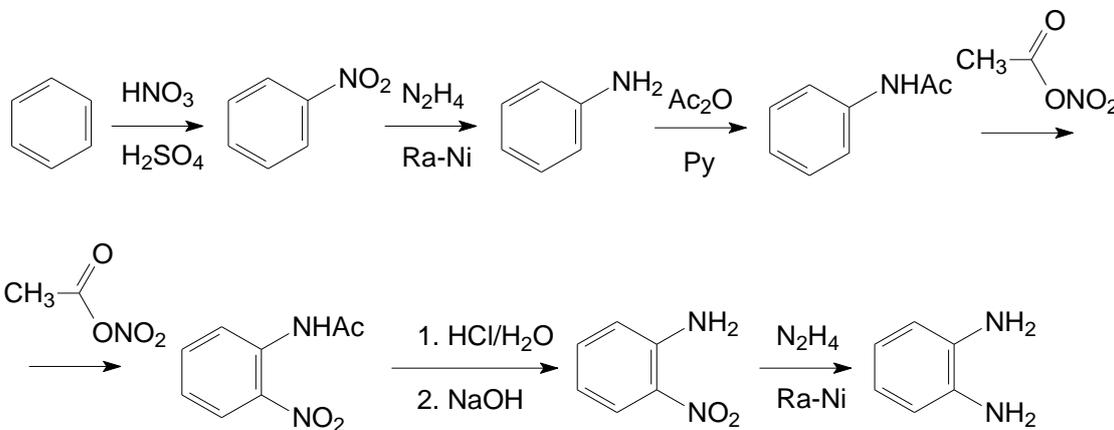
Схемы реакций:



1.3. Напишите схемы взаимодействия полученного вещества с избытком щёлочи и с соляной кислотой.



1.4. Предложите способ получения исходного о-фенилендиамина, исходя из бензола и других необходимых реагентов.



Задача 2. Определение концентрации ионов меди (II) и массы салициловой кислоты в выданных образцах (25 баллов).

Вопрос	A1	A2	A3	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	Σ
Техн. балл	15	3	2	20	5	10	5	3	5	2	5	10	3	3	3	3	3	100

Задача состоит из трех частей. В **части А** Вам предстоит осуществить иодометрическое определение концентрации Cu^{2+} в выданном растворе. Стандартизованный таким образом раствор меди далее (в **части Б**) Вы будете использовать при приготовлении растворов для кинетического анализа содержания микроколичеств Cu^{2+} в другом выданном образце. В **части В** Вы титриметрически определите массу салициловой кислоты в выданном образце.

Методика

Часть А. Иодометрическое определение меди в выданном растворе

Раствор для построения калибровочной зависимости в мерной колбе на 100 мл доведите до метки дистиллированной водой (из промывалки).

Бюретку заполните раствором тиосульфата. Аликвотную часть анализируемого раствора меди 10.00 мл пипеткой Мора перенесите в коническую колбу для титрования, с помощью цилиндра прилейте 1 мл 2 М раствора HCl и 15 мл раствора иодида калия и титруйте раствором тиосульфата до бледно-желтой окраски суспензии. Затем добавьте 2-5 капель раствора крахмала и продолжайте медленно титровать при перемешивании, пока суспензия не станет белой (окраска должна оставаться устойчивой в течение ~ 30 с).

A.1. Запишите объем раствора тиосульфата, израсходованного на титрование.

Повторите титрование требуемое количество раз.

Номер титрования	$V_{\text{нач}}$, мл	$V_{\text{конеч}}$, мл	$V_{\text{т}}$, мл
Принятый Вами результат, мл:			

A.2. Запишите уравнения реакций, протекающих при иодометрическом определении Cu^{2+} .



A.3. Рассчитайте концентрацию меди в растворе.

Расчеты:

$$C(\text{Cu}^{2+}) = V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot C(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) / V_{\text{a}}(\text{Cu}^{2+}) \quad (2 \text{ балла})$$

$$\text{Концентрация } \text{Cu}^{2+} = \underline{\quad \sim 0,0240 \quad} \text{ М}$$

Разбалловка

Вопрос №	Параметр	M.V.	A	B	y	z	Max grade, техн. баллы
A1	Объем раствора $S_2O_3^{2-}$, мл	4,78	4,65	4,9	4,3	5,1	15
Б1, наклон	tg угла наклона	105	40	170	10	200	15
B1	Объем раствора $S_2O_3^{2-}$, мл	10.0	9.9	10.1	9.7	10.3	5
B2	Объем раствора $S_2O_3^{2-}$, мл	$V_{теор.}$	-0.5	0.5	-1	1	10

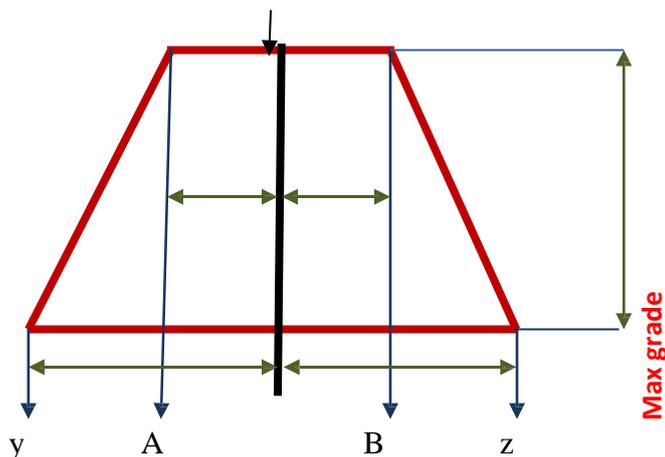
Если $A < \text{Значение} < B$, то Оценка = Maxgrade

Если $\text{Значение} < y$, то Оценка = 0, Если $\text{Значение} > z$, то Оценка = 0

Если $y < \text{Значение} < A$, то Оценка = $\text{Maxgrade} \times (\text{Значение} - y) / (A - y)$

Если $B < \text{Значение} < z$, то Оценка = $\text{Maxgrade} \times (z - \text{Значение}) / (z - B)$

Истинное значение (M.V.)



Часть Б. Кинетический анализ

Реакции Ландольта – это химические реакции, в которых образование окрашенного продукта реакции замедляется подходящим реагентом, специально добавленным для этой цели. Кинетический метод определения микроколичеств меди (II) основан на реакции окисления бромида персульфатом, катализируемой ионами меди (II). Продукт этой реакции взаимодействует с аскорбиновой кислотой, специально добавленной в раствор. В результате получают зависимости времени исчезновения окраски индикатора от концентрации меди (II).

I. Приготовление калибровочных растворов.

В колбу на 25 мл внесите с помощью пипетки Мора 10.00 мл стандартизованного в **части А** раствора меди (II) и доведите до метки дистиллированной водой (калибровочный раствор **C1**). В пробирку налейте несколько мл раствора **C1**. Остальные калибровочные растворы (**C2, C3, C4, C5**) готовят путем последовательного разбавления раствора **C1**. Для приготовления раствора **C2** в пробирку с помощью пипетки внесите 1.00 мл раствора **C1** и 3.00 мл дистиллированной воды, перемешайте. Раствор **C3** приготовьте из раствора **C2**: внесите 1.00 мл раствора **C2** и 3.00 мл дистиллированной воды. Аналогично приготовьте растворы **C4** и **C5**. Промаркируйте пробирки.

II. Получение кинетических зависимостей.

С помощью пипетки отберите в чистую сухую пробирку 1.00 мл калибровочного раствора, прибавьте 1.00 мл раствора бромида аммония и аскорбиновой кислоты в ацетатном буферном растворе (**раствор А**) и, используя капилляр, внесите одну каплю индикатора. Затем к приготовленному раствору прибавьте 1.00 мл персульфата калия в ацетатном буферном растворе (**раствор В**), засекайте время (примите за ноль времени момент внесения первых капель раствора **В**). Дождитесь полного обесцвечивания раствора, постоянно аккуратно перемешивая реакцию смесь стеклянной палочкой. Зафиксируйте время обесцвечивания, t . Для надежного установления обесцвечивания раствора можете использовать для сравнения пробирку с прозрачным раствором ионов меди (например, **C5**) на фоне белого листа бумаги.

Проведите кинетические измерения для каждого из растворов **C1, C2, C3, C4, C5**.

Б.1. Запишите время полного исчезновения окраски в таблицу ниже. Заполните таблицу.

Раствор	$C(\text{Cu}^{2+})$, М	$-\lg(C(\text{Cu}^{2+}))$	t, с
С1			
С2			
С3			
С4			
С5			

Примечание. При расчетах объемом добавленной капли индикатора можно пренебречь.

Б1, разброс точек. Максимум 5 технических баллов. $R2 \geq 0.9$ – 5 баллов, $0.8 \leq R2 < 0.9$ – 4 балла, $0.7 \leq R2 < 0.8$ – 3 балла, $0.6 \leq R2 < 0.7$ – 2 балла, $0.5 \leq R2 < 0.6$ – 1 балл, $R2 < 0.5$ – 0 баллов.

Б.2. Постройте на миллиметровой бумаге зависимости времени t от концентрации ионов меди(II) и логарифма концентрации ионов меди(II). При необходимости повторите кинетические измерения.

III. Определение концентрации ионов меди(II) в образце.

Для определения концентрации ионов меди(II) в образце в пустую пробирку внесите 1.00 мл раствора неизвестной концентрации. Проведите измерения времени исчезновения окраски индикатора, t, по методике, описанной в пункте II. (2 балла за график время от концентрации + 3 балла за график с lg)

Б.3. Используя калибровочную зависимость, найдите концентрацию меди (II) в образце.

Время t = _____ с

Расчеты:

2.5 балла за определенное и вписанное время

2.5 балла за правильно определенный lg по графику

5 баллов за правильный расчет (2.5 из 5, если ошиблись на $10^3/10^{-3}$)

Концентрация Cu^{2+} = _____ мкг/мл

Б.4. Запишите уравнения реакций, протекающих, при смешивании растворов А и В.

Укажите реакцию, определяющую скорость всего процесса?



Скорость процесса определяет реакция № 1 (1 балл)

Б.5. Рассчитайте концентрации всех веществ, участвующих в реакции Ландольта. Какой реагент взят в избытке?

Расчет:

$$C_{S_2O_8^{2-}} = C((NH_4)_2S_2O_8, \text{ г/л}) / M((NH_4)_2S_2O_8, \text{ г/моль}) / 3 = \underline{0,06100 (0,1840)} \text{ М (1 балл)}$$

$$C_{C_6H_8O_6} = C(C_6H_8O_6, \text{ г/л}) / M(C_6H_8O_6, \text{ г/моль}) / 3 = \underline{0,0056 (0,0187)} \text{ М (1 балл)}$$

$$C_{Br^-} = C(NH_4Br, \text{ г/л}) / M(NH_4Br, \text{ г/моль}) / 3 = \underline{0,6130 (1,8380)} \text{ М (1 балл)}$$

В избытке взят: Br⁻ (1,5 балла из 3 без учета разбавления)

Б.6. Рассчитайте энергию активации реакции взаимодействия брома с персульфатом в отсутствие катализатора по следующим данным, полученным при разных температурах:

Температура, T, °C	Время, t, с
35	262
40	174

Используйте для расчета следующие концентрации: $C(Br^-) = 0.1 \text{ М}$, $[C_6H_8O_6] = 0.003 \text{ М}$, $[S_2O_8^{2-}] = 0.015 \text{ М}$. Примите, что порядок реакции по бромиду и персульфату первый.

Расчеты:

$$k = \frac{1}{t \cdot C_{Br^-}} \cdot \ln \frac{[S_2O_8^{2-}]_0}{[S_2O_8^{2-}]_t - [C_6H_8O_6]}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$\ln \left(\frac{k_{T2}}{k_{T1}} \right) = \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{T2 - T1}{T2 \cdot T1} \right)$$

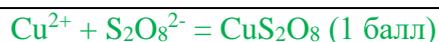
$$k_{T35} = 0,0085; k_{T40} = 0,0128$$

$$\ln \left(\frac{k_{T40}}{k_{T35}} \right) = 0,409$$

$$E_a = \underline{65,5 \text{ Дж/моль}} \text{ (полный балл - 5)}$$

Б.7. Предположите механизм действия меди как катализатора в изучаемой системе.

Запишите уравнения реакций.



Часть В. Определение салициловой кислоты бромид-броматным методом

Метод определения производных фенола или анилина основан на окислении органического соединения бромид-броматной смесью и последующем иодометрическим титрованием избытка окислителя.

I. Определение нормальности раствора бромид-бромата.

Бюретку заполните раствором тиосульфата. Отберите пипеткой аликвоту 5.00 мл раствора бромид-бромата в колбу для титрования, прилейте при помощи цилиндра 10 мл 2М HCl и добавьте при помощи пипетки Мора 10 мл раствора иодида калия. Через 3 мин оттитруйте раствором тиосульфата натрия, добавив вблизи конечной точки титрования 2-3 капли раствора крахмала.

В.1. Запишите объемы раствора тиосульфата, израсходованного на титрование:

Номер титрования	$V_{\text{нач}}$, мл	$V_{\text{конеч}}$, мл	V_1 , мл
Принятый Вами результат, мл:			

Используя воронку, количественно перенесите выданную салициловую кислоту из бюкса в мерную колбу на 100 мл. Растворите навеску в небольшом количестве спирта и долейте в колбу примерно 50 мл дистиллированной воды из промывалки. При образовании суспензии добавьте спирта до полного растворения, после чего доведите до метки дистиллированной водой.

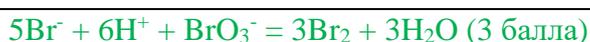
II. Определение салициловой кислоты.

Аликвотную часть анализируемого раствора салициловой кислоты, 10.00 мл, пипеткой Мора перенесите в коническую колбу для титрования. Затем, используя другую пипетку Мора, добавьте 10.00 мл бромид-броматной смеси и прилейте с помощью цилиндра 10 мл 2 М раствора HCl. Тщательно перемешайте и быстро закройте часовым стеклом. Оставьте колбу с раствором на 10 мин в темном месте. По истечении этого времени, используя пипетку Мора, добавьте в колбу для титрования 10.00 мл раствора иодида калия и титруйте раствором тиосульфата натрия до бледно-желтого цвета. Добавьте вблизи конечной точки титрования 2-3 капли раствора крахмала и титруйте при постоянном перемешивании до исчезновения окраски.

В.2. Запишите объемы раствора тиосульфата, израсходованного на титрование:

Номер титрования	V _{нач} , мл	V _{конеч} , мл	V ₂ , мл
Принятый Вами результат, мл:			

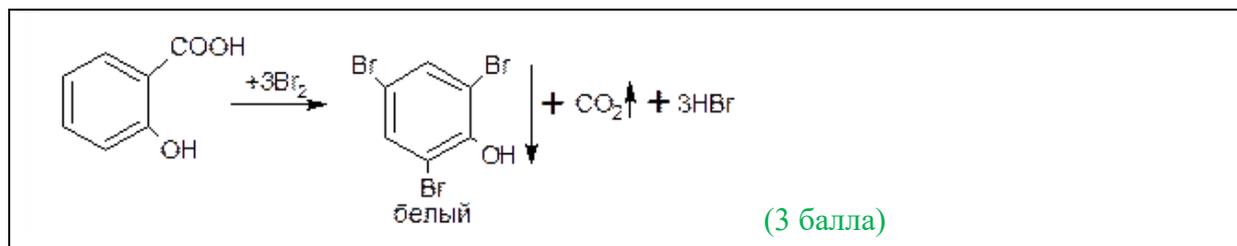
В.3. Запишите уравнение реакции, протекающей при добавлении кислоты к бромид-броматной смеси.



В.4. Запишите уравнения реакций, протекающих при добавлении иодида калия и титровании бромид-броматной смеси.



В.5. Запишите уравнение реакции салициловой кислоты с тремя эквивалентами продукта реакции, записанной в пункте В.3.



В.6. Рассчитайте количество (г) салициловой кислоты в выданном образце.

Расчет:

$$m(\text{Sal}) = \{C(1/6 \text{ KBrO}_3) \cdot V(\text{KBrO}_3) - C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)\} \cdot M(1/6 \text{ Sal}) \cdot V_k/V_a(\text{Sal})/1000$$

$$m(\text{салициловой кислоты}) = \underline{\sim 0,11 - 0,12} \text{ г} \quad (3 \text{ балла})$$

В.7. К чему приведет использование салициловой кислоты в кинетическом методе (часть Б) вместо аскорбиновой кислоты?

Образование окрашенного продукта НЕ замедляется, т.к. скорость реакции брома с аскорбиновой кислотой больше скорости реакции брома с салициловой кислотой (3 балла)