

51 Международная олимпиада школьников по химии



51st — International
Chemistry Olympiad
France — Paris — 2019

Отборочная олимпиада Практический тур

Москва, 17 июня 2019 г.

Общие замечания

1. В течение всего практического тура Вы должны носить лабораторный халат и защитные (или свои корректирующие) очки.
2. Осторожно обращайтесь с растворами кислот, щелочей и аммиака!
3. Набирайте растворы в пипетки только с помощью пипетатора. Запрещается набирать жидкость в пипетки ртом.
4. Выданное вам количество растворов ограничено. Пролитый или полностью израсходованный раствор будет заменен с наложением штрафа в 1 балл (из 40 баллов за весь практический тур).
5. Вам выданы чистые и сухие бюретки и пипетки. **Не тратьте растворы на их ополаскивание.**
6. Тщательно мойте посуду в случае повторного ее использования (включая отбор пипеткой другого раствора).
7. Отработанные растворы кислот сливайте в специальные бутылки (уточните у лаборанта).
8. Выполняя задачу, не создавайте помех другим участникам Олимпиады. Содержите свое рабочее место в порядке.
9. Если вы что-то разбили, обратитесь к преподавателям, которые помогут вам убрать все осколки и выдадут замену с наложением штрафа в 1 балл (из 40 баллов за весь практический тур)
10. Записывайте ответы только в специально отведенных для этого местах комплекта. Ответы, записанные в других местах, оцениваться не будут.
11. Вы можете использовать обратную сторону листов задания в качестве черновика.
12. Общая продолжительность экспериментального тура составляет 5 ч. До начала тура Вам будет предоставлено 15 минут для прочтения задания и составления плана работы, включая определение последовательности выполнения этапов задач.
13. После того, как прозвучит команда СТОП, Вы должны немедленно прекратить работу и сдать Листы ответов, продукт синтеза и пластинку ТСХ.
14. Данный комплект состоит из 10 страниц, включая Титульный лист.

Реактивы

Реагент	Кол-во	Емкость
Задача 1		
D-глюкоза	1 г	Стеклянный бюкс
Уксусный ангидрид	5 мл	Колба
Ацетат натрия	1 г	Стеклянный бюкс
Этанол	25 мл	Колба
Лед	-	На столе общего пользования
Элюент для ТСХ	-	На столе общего пользования
Задача 2		
Вода дистиллированная	-	Промывалка
Стандартный раствор дихромата калия (концентрация указана на банке)	100 мл	Баночка, 100 мл
Стандартный раствор перманганата калия ~ 0.01 М	150 мл	Темная баночка, 500 мл
Стандартный раствор оксалата натрия (концентрация указана на банке)	170 мл	Баночка, 250 мл
3%-ный раствор H ₂ O ₂	100 мл	Баночка, 100 мл
Индикатор (фенилантраниловая кислота)	20 мл на 4 чел.	Капельница из темного стекла, 30 мл
4 М HCl	-	Бутыль под тягой на подносе
2 М H ₂ SO ₄	-	Бутыль под тягой на подносе
Концентрированная H ₂ SO ₄	-	Бутыль под тягой на подносе
Концентрированная H ₃ PO ₄	-	Бутыль под тягой на подносе
Концентрированный раствор NH ₃	-	Капельница под тягой на подносе
Навеска анкерита	Требуется определить	Стакан, накрытый фольгой
Цинк металлический	10-12 гранул	В стакане на 50 мл
pH-индикаторная бумага	5-6 полосок	В цилиндрической тубе под тягой

*Если вы израсходовали всю дистиллированную воду, наполните промывалку из емкости общего пользования.

Оборудование и посуда

Наименование	Кол-во
Задача 1	
Круглодонная колба	1
Обратный холодильник	1
Хлоркальциевая трубка	1
Магнитная мешалка с нагревом	1
Стакан, 100 мл	1
Прибор для фильтрования под вакуумом	1
Пластика ТСХ	1
Капилляры для ТСХ	3
Стакан для ТСХ	1
Пробирки для приготовления растворов для ТСХ	2
Карандаш	1
УФ-лампа (на столе общего пользования)	1
Задача 2	
Штатив с держателем для бюретки	1

ФИО _____

Бюретка с синей лентой, 25 мл (для KMnO_4)	1
Бюретка БЕЗ синей ленты, 25 мл (для $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)	1
Стакан, 50 мл (под бюретки)	2
Пипетка Мора, 10 мл	2
Часовое стекло	2
Стеклянная воронка, 40 мм (для бюреток и кипячения)	2
Стеклянная воронка, 75 мм (для фильтрования)	2
Фильтры, синяя лента	6-8
Колба Эрленмейера (коническая плоскодонная), 100 мл	2
Колба Эрленмейера (коническая плоскодонная), 250 мл	4
Мерная колба с резиновой пробкой, 100 мл	1
Цилиндр, 100 мл для дистиллированной воды и 2 М H_2SO_4	1
Цилиндры, 25 и 10 мл (для кислот)	3-5
Пипетатор поршневой	1
Промывалка с дистиллированной водой	1

ФИО _____

Задача 1. Синтез 1,2,3,4,6-пента-О-ацетил- α -D-глюкопиранозы (пентаацетилглюкозы) (15 баллов).

Вопрос	1.1.	1.2.	1.3.	1.4.	1.5.	Всего
Техн. баллы	33	10	2	2	3	50

В одnogорлую круглодонную колбу ёмкостью 25 мл, снабжённую обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 1 г глюкозы, 5 мл уксусного ангидрида и 1 г безводного ацетата натрия. Реакционную смесь кипятят 10 мин, после чего охлаждают и выливают в 30 мл воды со льдом. Выпавшие кристаллы отфильтровывают на приборе для фильтрации под вакуумом, промывают водой, перекристаллизовывают из этилового спирта и высушивают на стеклянном фильтре в течение 30 минут.

1.1. Взвесьте полученный продукт, используя бумагу для взвешивания или фильтровальную бумагу. Запишите результаты, подпишите бумагу с продуктом номером Вашего рабочего места, фамилией и отложите на полку, чтобы не рассыпать продукт во время выполнения оставшейся части практического тура.

Масса бумажного контейнера с продуктом _____ г

Масса пустого бумажного контейнера _____ г

Масса продукта _____ г

Выход:

Напишите карандашом номер Вашего рабочего места на выданной Вам пластинке ТСХ. Проведите линию старта. Отберите несколько кристалликов продукта, растворите в этаноле и нанесите при помощи капилляра на линию старта. В качестве свидетеля используйте исходную глюкозу. Поместите пластинку с нанесенными образцами в камеру для проявления ТСХ, заполненную элюентом. Когда фронт элюента поднимется до уровня, отстоящего примерно на 1 см от верхнего края, извлеките пластинку, высушите ее и проявите под УФ-лампой. Обведите пятна карандашом.

1.2. Зарисуйте пластинку ТСХ. Рассчитайте значения R_f продукта и свидетеля. Сдайте пластинку ТСХ вместе с продуктом синтеза.

Пластинка ТСХ:

Значения R_f : продукт _____ свидетель _____

ФИО _____

Вопросы:

1.3. Какова роль ацетата натрия в вышеприведённом процессе?

1.4. Напишите схему реакции взаимодействия пентаацетата глюкозы с эфирным раствором бромоводорода с последующей обработкой фенолятом натрия.

1.5. Напишите линейную и циклические (β -пиранозную и α -фуранозную) формы *D*-глюкозы.

Линейная форма	β -Пиранозная форма	α -Фуранозная форма

Задача 2. Раздельное определение железа и кальция в анкерите методами окислительно-восстановительного титрования (25 баллов).

Вопрос	2.1.	2.2.	2.3.	2.4.	2.5.	2.6.	2.7.	2.8.	2.9.	2.10.	Всего
Техн. баллы	25	15	30	2	3	2	3	2	6	12	100

А. Методика растворения анкерита.

К выданному образцу анкерита в мерном стакане объемом 150 мл приливают ~15-20 мл 4 М соляной кислоты при помощи цилиндра. Полученную суспензию нагревают на песчаной бане под тягой, накрыв стакан часовым стеклом, до полного растворения образца (может потребоваться 15-20 мин). Полученный раствор остужают под струей холодной воды и количественно переносят в мерную колбу на 100.0 мл, доводят до метки дистиллированной водой (из промывалки) и тщательно перемешивают содержимое колбы.

Примечание. Пункты Б и В можно выполнять параллельно.

Б. Определение содержания железа в анкерите прямым дихроматометрическим титрованием.

Бюретку без синей ленты заполните стандартным раствором дихромата калия при помощи маленькой воронки. В коническую колбу для титрования емкостью 100 мл с помощью пипетки Мора внесите аликвоту 10.00 мл анализируемого раствора анкерита, прилейте 10 мл 4 М соляной кислоты и добавьте 2 гранулы металлического цинка. Закройте колбу маленькой воронкой или часовым стеклом и нагревайте на песчаной бане под тягой содержимое колбы до обесцвечивания раствора и полного растворения цинка. По мере необходимости прилейте еще ~ 5 мл 4 М соляной кислоты, при этом следите за тем, чтобы раствор не кипел слишком бурно. Охладите полученный раствор под струей холодной воды. Добавьте с помощью мерного цилиндра ~3-4 мл концентрированной H_2SO_4 , ХОРОШО охладите колбу под струей холодной воды. Затем добавьте 5 мл концентрированной H_3PO_4 (отдельный мерный цилиндр), ~ 15-20 мл дистиллированной воды, 3-4 капли индикатора (фенилантраниловая кислота) подождите 1 мин и титруйте МЕДЛЕННО стандартным раствором дихромата калия до появления устойчивой вишневой (иногда коричневой) окраски. Повторите титрование требуемое количество раз, результаты занесите в таблицу.

2.1. Запишите объемы раствора дихромата калия, израсходованного на титрование аликвоты анализируемого раствора:

Номер титрования	V _{нач} , мл	V _{конеч} , мл	V ₁ , мл
Принятый Вами результат, мл:			

В. Стандартизация раствора перманганата калия по оксалату натрия.

Бюретку с синей лентой заполните раствором перманганата калия при помощи второй маленькой воронки. В коническую колбу для титрования емкостью 250 мл прилейте цилиндром ~20 мл 2 М раствора H₂SO₄ и нагрейте на песчаной бане под тягой до 80-90°C (до появления паров и капель на стенках). В горячий раствор внесите аликвотную часть стандартного раствора оксалата натрия 10.00 мл пипеткой Мора и титруйте горячий раствор перманганатом калия, причем в начале титрования следующую каплю раствора KMnO₄ прибавляйте лишь после того, как совершенно исчезла окраска от предыдущей капли. Если необходимо, то нагрейте раствор дополнительно. Затем, увеличив скорость титрования, титруйте до появления бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с. Повторите титрование требуемое количество раз, результаты занесите в таблицу.

2.2. Запишите объемы раствора перманганата, израсходованного на титрование оксалата натрия.

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

Г. Определение содержания кальция в анкерите перманганатометрически с предварительным отделением железа (обратное титрование).

Методика основана на предварительном окислении ионов Fe²⁺ до ионов Fe³⁺ и отделении железа в виде гидроксида; последующем осаждении ионов кальция в фильтрате избытком стандартного раствора оксалата натрия и титровании непрореагировавшего количества оксалат-ионов стандартизированным раствором перманганата калия.

1. Окисление и осаждение железа:

В мерный стакан емкостью 150 мл (предварительно промытый дистиллированной водой) с помощью пипетки Мора внесите аликвоту 10.00 мл анализируемого раствора анкерита. Добавьте 3-4 мл (не больше) 3%-го раствора H_2O_2 , доведите рН до значения в диапазоне 6-7 раствором концентрированного NH_3 при помощи капельницы (проверить по универсальной индикаторной бумаге) и прокипятите полученный раствор на песчаной бане под тягой до полного разложения пероксида водорода, накрыв стакан часовым стеклом. После охлаждения полученной суспензии отделите осадок фильтрованием через фильтр синяя лента. Промойте осадок дистиллированной водой, количественно собирая фильтрат в чистую коническую колбу объемом 100 мл.

2. Осаждение ионов кальция избытком стандартного раствора оксалата натрия:

В полученный в п.1. фильтрат в колбе внесите две аликвоты 10.00 мл стандартного раствора оксалата натрия при помощи пипетки Мора. Перемешайте содержимое колбы (~ 5 мин) и отфильтруйте осадок. Промойте осадок дистиллированной водой, количественно собирая фильтрат в чистую коническую колбу для титрования объемом 250 мл (!).

3. Титрование непрореагировавшего оксалата:

К полученному фильтрату в конической колбе для титрования прилейте цилиндром ~30 мл 2 М раствора H_2SO_4 и нагрейте на песчаной бане под тягой до 80-90°C. Титруйте горячий раствор перманганатом калия, предварительно заполнив им бюретку с синей лентой, причем в начале титрования следующую каплю раствора $KMnO_4$ прибавляйте лишь после того, как совершенно исчезла окраска от предыдущей капли. Если необходимо, то нагрейте раствор дополнительно. Затем, увеличив скорость титрования, титруйте до появления бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с.

Повторите п. 1-3 требуемое количество раз, результаты занесите в таблицу.

2.3. Запишите объемы раствора перманганата, израсходованного на титрование избытка оксалат-ионов при определении кальция:

Номер титрования	$V_{нач}$, мл	$V_{конеч}$, мл	V_3 , мл
Принятый Вами результат, мл:			

ФИО _____

2.4. Запишите уравнение реакции растворения анкерита в соляной кислоте с учетом наблюдаемых изменений в ходе реакции.

2.5. Запишите уравнения реакций определения железа в анкерите прямым дихроматометрическим титрованием (восстановления цинком и титрования).

2.6. Запишите уравнение реакции стандартизации перманганата калия по оксалату натрия в кислой среде.

2.7. Рассчитайте концентрацию перманганата калия по данным стандартизации.

$$C(KMnO_4) = \text{_____} M.$$

2.8. Запишите уравнение реакции, происходящей при окислении ионов Fe^{2+} пероксидом водорода в условиях данной методики.

2.9. Рассчитайте массовую долю железа в виде FeO в навеске выданного анкерита:

Расчет

$$w(FeO) = \text{_____} \%$$

2.10. Рассчитайте массовую долю кальция в виде CaO в навеске выданного анкерита:

Расчет

$$w(CaO) = \text{_____} \%$$