

Экспериментальный тур

«Химики — объединим мир»
49-я Международная химическая
олимпиада
Накхонпатхом, Тайланд



Общие указания

- **Буклет:** Задание экспериментального тура включает в себя 3 задачи (Задача 1А, Задача 1В и Задача 2) на 37 страницах (включая листы ответов).
- **Ознакомление с заданием:** У вас есть дополнительных 15 минут для ознакомления с текстами всех заданий до начала проведения эксперимента. Вы можете попросить официальную английскую версию **только для уточнения непонятных формулировок**.
- **Отведенное время:** На выполнение всех заданий экспериментального тура вам отводится 5 часов. При планировании работы учтите, что на выполнение некоторых операции необходимо 20-30 минут.
- **Начало/окончание:** Вы должны начать работу только после команды «**Start**». Вы обязаны немедленно завершить работу после команды «**Stop**».
 - Наблюдатель предупредит вас, когда до завершения экспериментального тура останется 30 минут.
 - Задержка на 1 минуту после команды «**Stop**» приведет к аннулированию результатов вашей работы и нулевому баллу за экспериментальный тур.
 - После команды «**Stop**» поместите все листы экспериментального тура в выданный вам конверт и ждите на своём рабочем месте. Наблюдатель подойдет к вам, заберет конверт и подписанные емкости с веществами, а также проверит рабочее место.
- **Техника безопасности:** Вы должны соблюдать все правила техники безопасности. Находясь в лаборатории, вы обязаны носить лабораторные очки. Если вам разрешит наблюдатель, вы можете работать в своих очках. При работе вы можете использовать выданные вам перчатки.
 - Если вы нарушите технику безопасности, наблюдатель сделает вам только **ОДНО ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ**. Последующее нарушение техники безопасности приведет к вашему удалению из лаборатории и нулевому баллу за весь экспериментальный тур.
 - В лаборатории запрещено есть и пить.
 - **Строго запрещено** набирать жидкости в пипетки ртом.
 - В случае возникновения вопросов по технике безопасности обращайтесь к наблюдателю. Если вам необходимо выйти из лаборатории (в туалет или перекусить), попросите разрешения у наблюдателя.
- **Рабочее место:** Вам разрешается работать только в отведенных для вас местах. Совместно используемое место и оборудование должны сохраняться в чистоте после использования.

- **Добавление реактивов/замена оборудования:** если не указано иное, то дополнительные реактивы или менять оборудование не предусмотрены. В случае необходимости реактив может быть добавлен или оборудование может быть заменено только один раз без штрафа. Каждый последующий запрос на добавление/замену будет штрафовать 1 баллом из 40 баллов за экспериментальный тур.
- **Утилизация отходов:** Оставьте все реактивы и оборудование на ваших рабочих местах. Химические отходы переносите в специальные банки для отходов.
- **Листы ответов:** Все результаты и ответы должны быть аккуратно записаны только в отведенных для этого местах. Оцениваться будут только те ответы, которые написаны ручкой.
- Используйте только те ручки, которые были вам выданы.
 - Все, что будет написано за пределами отведенных мест, **не будет оцениваться**. Вы можете использовать обратные стороны листов в качестве черновиков.
 - Для всех расчетов используйте только выданный вам калькулятор.
- **Питьевая вода / закуски.** Если вы захотите пить или есть, для вас приготовлены вода и закуски за пределами лаборатории.
- **Один спектрофотометр используется двумя участниками.**

В течение первых двух часов экспериментального тура оба участника имеют право начать пользоваться спектрофотометром. Если другой участник начал пользоваться спектрофотометром, вам необходимо будет ждать, пока он не закончит измерения. При этом он не может использовать спектрофотометр более 1 часа. (При превышении данного времени использования участник обязан прекратить работу на спектрофотометре, чтобы второй участник также мог выполнить измерения на нём). Вы можете вернуться к работе на спектрофотометре, если он освободился. Правильно распределите свою работу, чтобы не терять время на ожидание.

Время	09:00-10:00	10:00-11:00	11:00-12:00	12:00-13:00	13:00-14:00
Доступ к спектрофотометру	свободный	свободный	L	R	свободный

L = участник, находящийся слева от спектрофотометра

R = участник, находящийся справа от спектрофотометра

**Вы имеете право выполнять задания
в любой последовательности.**

Экспериментальный тур

Задача 1А

Реактивы и оборудование (Задача 1А).**I. Реактивы**

	Этикетка	Коды опасности^a
Стандартный раствор для проверки спектрофотометра, 80 мл в пластиковой бутылочке	Instrument check solution	
2.00·10 ⁻⁴ М раствор индикатора метилового оранжевого, 30 мл в стеклянной бутылочке с широким горлом	Methyl orange indicator solution	H301
1.00·10 ⁻³ М раствор индикатора бромтимолового синего, 30 мл в стеклянной бутылочке с широким горлом	Bromothymol blue indicator solution	
Раствор индикатора метилового красного, 10 мл в стеклянной бутылочке с широким горлом	Methyl red indicator solution	H225-H319-H371
1 М раствор HCl, 30 мл в пластиковой бутылочке	HCl	H290-H314-H335
1 М раствор NaOH, 30 мл в пластиковой бутылочке	NaOH	H290-H314
Буферный раствор А, 110 мл в пластиковой бутылочке	solution A	
Неизвестный раствор X, 50 мл в пластиковой бутылочке	solution X	
Неизвестный раствор Y, 50 мл в пластиковой бутылочке	solution Y	
Неизвестный раствор Z, 50 мл в пластиковой бутылочке	solution Z	

^aСм. страницу 35 для расшифровки кодов опасности

II. Посуда и оборудование

Оборудование для совместного (общего) использования	Количество
Спектрофотометр	1 для двух учеников
Индивидуальная посуда и оборудование	Количество
Химический стакан, 25 см ³	2
Мерная колба, 25.00 см ³	9
Мерная пипетка, 2.00 см ³	2
Мерный цилиндр, 10.0 см ³	3
Пипетка Пастера стеклянная	6
Резиновая груша для пипетки Пастера	6
Груша для мерных пипеток (трехходовая)	1
Пластиковый лоток для пипеток	1
Пробирка	6

Код студента

BLR-1

Штатив для пробирок	1
Пластиковая кювета, длина оптического пути 1 см	1
Емкость для отходов «Waste», 1 дм ³	1
Набор наклеек в закрытом пластиковом пакете	1

Задача 1А	a		b			c		Всего
	a1	a2	b1	b2	b3	c1	c2	
Максимум	12	2	6	1	1	2	2	26
Результат								

13 баллов

Задание 1А: Кислотно-основные индикаторы и их применение в измерении рН

Кислотно-основными индикаторами называют слабые кислоты (или основания), имеющие различную окраску в кислотной форме (HIn, цвет 1) и основной форме (In⁻, цвет 2). В разбавленных водных растворах устанавливается следующее равновесие:



Изменение рН раствора, содержащего индикатор, приводит к смещению указанного выше равновесия в сторону реагентов (HIn) или продуктов (In⁻), что влечет за собой изменение цвета раствора, который, в свою очередь, зависит от концентраций каждой из форм индикатора, присутствующих в растворе. В сильнокислой среде большая часть молекул индикатора будет находиться в форме HIn (цвет 1), а в сильнощелочной среде большая часть молекул индикатора будет находиться в форме In⁻ (цвет 2). При промежуточных значениях рН, в зависимости от относительных количеств HIn и In⁻, присутствующих в растворе, цвет раствора будет суммой цвета 1 (поглощение при длине волны 1) и цвета 2 (поглощение при длине волны 2).

После измерения значения оптической плотности при двух длинах волн концентрации HIn и In⁻ можно найти с помощью следующей системы уравнений:

$$A^{\lambda_1}_{\text{общая}} = A^{\lambda_1}_{\text{HIn}} + A^{\lambda_1}_{\text{In}^-} = \varepsilon^{\lambda_1}_{\text{HIn}} b[\text{HIn}] + \varepsilon^{\lambda_1}_{\text{In}^-} b[\text{In}^-]$$

$$A^{\lambda_2}_{\text{общая}} = A^{\lambda_2}_{\text{HIn}} + A^{\lambda_2}_{\text{In}^-} = \varepsilon^{\lambda_2}_{\text{HIn}} b[\text{HIn}] + \varepsilon^{\lambda_2}_{\text{In}^-} b[\text{In}^-]$$

где b – это длина оптического пути, а ε – молярный коэффициент экстинкции.

Как показано в следующем уравнении, при определенном значении рН концентрации HIn и In⁻ в растворе связаны с константой кислотности (K_a) индикатора:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

Таким образом, при известном значении рН константа кислотности (K_a) индикатора может быть рассчитана, если известны отношения концентраций форм HIn и In⁻ в растворе.

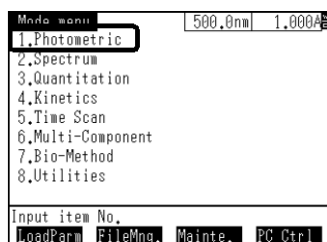
Настройка прибора

Инструкция по использованию спектрофотометра

1. Установите на спектрофотометре режим измерения поглощения на необходимой длине волны, как указано на схеме, приведённой ниже.
2. Протрите внешнюю поверхность кюветы с дистиллированной водой и поместите кювету в спектрофотометр.
3. Выставьте нулевое поглощение по воде.
4. Выньте кювету, замените воду в кювете анализируемым раствором. Перед тем, как поместить кювету в спектрофотометр, убедитесь, что в кювете отсутствуют пузырьки воздуха, и протрите внешнюю сторону кюветы салфеткой.
5. Проведите измерение поглощения образца.

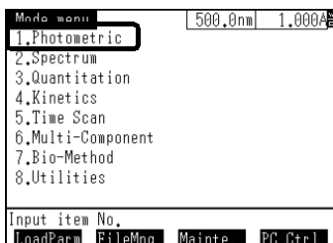
Примечание: при смене длины волны убедитесь, что выставлен ноль относительно воды.



**Шаг 1: Выберите пункт 1**

Нажмите кнопку 1 для выбора режима фотометрирования.

Примечание: если на экране не показано главное меню, как показано на рисунке слева, нажмите [return] на клавиатуре.

**Шаг 2: Выберите пункт 1**

Нажмите кнопку 1 для выбора режима фотометрирования при одной длине волны.

**Шаг 3: Установите длину волны**

Нажмите кнопку [GO TO WL], чтобы установить длину волны.

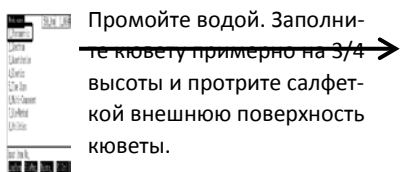
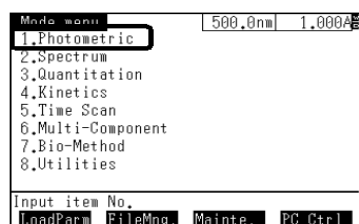
Наберите число на клавиатуре.

Примечание: например, если нужна длина волны 432 нм, нажмите на клавиатуре 4, 3, 2.

Нажмите [ENTER] на клавиатуре.

[GO TO WL] → 4 3 2 → [ENTER]

Примечание: если на экране не появляется «Abs», нажмите на клавиатуре [F1] и переключитесь между %T и Abs.



Промойте водой. Заполните кювету примерно на 3/4 высоты и протрите салфеткой внешнюю поверхность кюветы.

**Шаг 4: Измерьте оптическую плотность**

Поместите кювету с водой в спектрофотометр и нажмите [AUTO ZERO] на клавиатуре.

Поместите кювету с раствором образца в спектрофотометр и измерьте поглощение.

Повторите шаги 3-4 для измерения поглощения при другой длине волны.

Общая информация

В 0.1 М HCl индикаторы находятся только в кислотной форме (HIn).

В 0.1 М NaOH индикаторы находятся только в основной форме (In⁻).

Значения, указанные в пунктирных рамках, баллами не оцениваются.

ПРИМЕЧАНИЕ:

Участникам рекомендуется проверить спектрофотометр перед началом работы, измерив значение оптической плотности тестового раствора при двух различных длинах волн (430 нм и 620 нм).

Номер спектрофотометра _____

Запишите значения оптической плотности для тестового раствора.

	А (при 430 нм)	А (при 620 нм)
Измеренное вами значение	_____	_____
Допустимый интервал	0.220 – 0.260	0.450 – 0.510

В случае, если измеренное значение попадает в указанный допустимый интервал, вы можете приступить к выполнению следующих экспериментов. В противном случае обратитесь за помощью к наблюдателю.

Часть а**Измерение оптической плотности кислотно-основного индикатора (метилоранжа) в сильноокислой и сильнощелочной среде**

1. Отберите пипеткой аликвоту 1.50 мл $2.00 \cdot 10^{-4}$ М раствора индикатора метилоранжа в мерную колбу на 25.00 мл, добавьте 2.5 мл 1 М HCl и доведите до метки дистиллированной водой. Измерьте оптическую плотность при 470 и 520 нм.
2. Отберите пипеткой аликвоту 2.00 мл $2.00 \cdot 10^{-4}$ М раствора индикатора метилоранжа в мерную колбу на 25.00 мл, добавьте 2.5 мл 1 М NaOH и доведите до метки дистиллированной водой. Измерьте оптическую плотность при 470 и 520 нм.
3. Рассчитайте молярные коэффициенты экстинкции **метилоранжа** в кислой и основной формах при 470 и 520 нм.

a1) Запишите значения оптической плотности раствора метилоранжа в кислой и щелочной среде.

(Проведите измерения необходимое число раз)

Метилоранж в кислотной форме	A (при 470 нм)	A (при 520 нм)
Измерение 1		
Измерение 2		
Измерение 3		
Принятое вами значение (с точностью три цифры после десятичной запятой)	_____	_____

Метилоранж в основной форме	A (при 470 нм)	A (при 520 нм)
Измерение 1		
Измерение 2		
Измерение 3		
Принятое вами значение (с точностью три цифры после десятичной запятой)	_____	_____

a2) Рассчитайте молярные коэффициенты экстинкции метилоранжа в кислой и основной формах (размерность, $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

Место для расчетов

Молярные коэффициенты экстинкции **метилоранжа** (размерность, $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$):

Метилоранж	Кислотная форма (HIn)		Основная форма (In ⁻)	
	$\epsilon_{\text{HIn}}^{470}$	$\epsilon_{\text{HIn}}^{520}$	$\epsilon_{\text{I}}^{470}$	$\epsilon_{\text{In}^-}^{520}$
	_____	_____	_____	_____

Часть b

Измерение оптической плотности кислотно-основного индикатора (бромтимолового синего) в буферном растворе

Бромтимоловый синий – кислотно-основный индикатор, имеющий желтую окраску в кислотной форме (HIn) и синюю в основной форме (In⁻). Максимум поглощения кислотной формы приходится на 430 нм, а основной – на 620 нм. Молярные коэффициенты экстинкции бромтимолового синего в кислотной форме равны $16\,600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ при 430 нм и $0 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ при 620 нм. Молярные коэффициенты экстинкции бромтимолового синего в основной форме равны $3460 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ при 430 нм и $38\,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ при 620 нм.

1. В мерную колбу на 25.00 мл поместите аликвоту 1.00 мл раствора **бромтимолового синего** с концентрацией $1.00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ и доведите до метки, используя раствор А (раствор А – буфер с рН = 7.00).
2. Измерьте оптическую плотность при 430 и 620 нм.
3. Рассчитайте концентрации кислотной и основной форм **бромтимолового синего** в мерной колбе.
4. Рассчитайте константу кислотности **бромтимолового синего**.

b1) Запишите измеренные вами значения оптической плотности бромтимолового синего в буферном растворе.

(Проведите измерения необходимое число раз)

Бромтимоловый синий в буферном растворе	A (при 430 нм)	A (при 620 нм)
Измерение 1		
Измерение 2		
Измерение 3		
Принятое вами значение (с точностью три цифры после десятичной запятой)	_____	_____

b2) Рассчитайте концентрации кислотной и основной форм бромтимолового синего в конечном растворе.

Место для расчетов

Концентрации кислотной и основной форм бромтимолового синего в конечном растворе таковы:

[HIn], моль/л	[In ⁻], моль/л
_____	_____
(3 значащие цифры)	(3 значащие цифры)

b3) Рассчитайте константу кислотности бромтимолового синего по результатам эксперимента.

Место для расчетов

Константа кислотности бромтимолового синего по результатам эксперимента равна:

Константа кислотности = _____ (3 значащие цифры)

Часть с**Определение pH раствора с использованием кислотно-основного индикатора (метилового красного)**

Метиловый красный – кислотно-основный индикатор, имеющий розово-красный цвет в кислотной форме (HIn) и желтый – в основной форме (In^-). Молярные коэффициенты экстинкции в кислотной форме равны $9810 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ при 470 нм и $21\,500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ при 520 нм. Молярные коэффициенты экстинкции в основной форме равны $12\,500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ при 470 нм и $1330 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ при 520 нм. Для метилового красного $pK_a = 4.95$.

Примечание: В этой части необязательно точно измерять объемы, так как на точность результата это не повлияет.

1. Заполните пробирку на четверть раствором X с неизвестным pH. Добавьте три капли раствора **метилового красного** и тщательно перемешайте. Запишите цвет.
2. Заполните пробирку на четверть раствором Y с неизвестным pH. Добавьте три капли раствора **метилового красного** и тщательно перемешайте. Запишите цвет.
3. Заполните пробирку на четверть раствором Z с неизвестным pH. Добавьте три капли раствора **метилового красного** и тщательно перемешайте. Запишите цвет.

Запишите цвет индикатора в растворах (не оценивается)

Индикатор	Наблюдаемый цвет		
	В растворе X	В растворе Y	В растворе Z
Метиловый красный			

с1) Из трех выданных растворов выберите тот, в котором можно спектрофотометрически определить значение pH, используя метиловый красный в качестве индикатора.

- Раствор X Раствор Y Раствор Z

4. С помощью мерного цилиндра перенесите 10 мл выбранного вами неизвестного раствора в стакан. Добавьте три капли раствора метилового красного в раствор и тщательно перемешайте. Измерьте и запишите значения оптической плотности при 470 и 520 нм.
5. Рассчитайте отношение концентраций основной и кислотной форм **метилового красного** в растворе.
6. Рассчитайте pH выбранного вами неизвестного раствора.

Запишите значения оптической плотности приготовленного раствора

Выбранный вами неизвестный раствор	A (при 470 нм)	A (при 520 нм)

c2) Рассчитайте отношение концентраций основной и кислотной форм метилового красного в неизвестном растворе и рН этого раствора

Место для расчетов

Отношение концентраций основной и кислотной форм метилового красного в неизвестном растворе и рН этого раствора равны:

раствор	$[\text{In}^-] / [\text{HIn}]$	рН
	<hr style="width: 100%; border: 0; border-top: 1px solid black; margin-bottom: 5px;"/> (2 цифры после запятой)	<hr style="width: 100%; border: 0; border-top: 1px solid black; margin-bottom: 5px;"/> (2 цифры после запятой)

Экспериментальный тур

Задача 1В

Реактивы и оборудование (Задание 1В)**I. Реактивы**

	Этикетка	Коды опасности^a
Раствор А (KIO₃ 10.7042 г в 5.00 дм³), 60 см³ в пластиковой бутылочке	Solution A (KIO₃ 10.7042 g in 5.00 dm³)	H272-H315-H319-H335
Раствор В (насыщенный раствор Са(IO₃)₂), 50 см³ в пластиковой бутылочке	Solution B	H272-H315-H319-H335
Раствор С (насыщенный раствор Са(IO₃)₂ в разбавленном растворе KIO₃ неизвестной концентрации), 50 см³ в пластиковой бутылочке	Solution C	H272-H315-H319-H335
Раствор Na ₂ S ₂ O ₃ , 200 см ³ в пластиковой бутылке	Na ₂ S ₂ O ₃	
KI 10%, 100 см³ в пластиковой бутылке	KI 10% (w/v)	H300+H330-H312-H315-H319-H335
1М раствор HCl, 100 см³ в пластиковой бутылке	HCl 1 mol dm⁻³	H290-H314-H335
Раствор крахмала 0.1%, 30 см³ в стеклянной капельнице	Starch solution 0.1% (w/v)	
Дистиллированная вода, 500 см ³ в промывалке	Distilled water	
Дистиллированная вода, 1000 см ³ в пластиковом сосуде	Distilled water	

^aСм. страницу 35 для расшифровки кодов опасности

II. Посуда и оборудование

Индивидуальная посуда и оборудование	Количество
Химический стакан, 100 см ³	2
Химический стакан, 250 см ³	1
Колба Эрленмейера, 125 см ³	9
Пипетка Мора, 5.00 см ³	2
Пипетка Мора, 10.00 см ³	1
Мерный цилиндр, 10.0 см ³	1
Мерный цилиндр, 25.0 см ³	2
Пипетка Пастера стеклянная	1
Резиновая груша для пипетки Пастера	1
Стеклянная коническая воронка, диаметр 7.5 см	2
Пластиковая коническая воронка, диаметр 5.5 см	1
Фильтровальная бумага в закрытом пластиковом пакете	3
Бюретка, 50.00 см ³	1
Держатель для бюретки	1
Металлическое кольцо с муфтой	2

Задача 1В	а			b			с			Всего
	a1	a2	a3	b1	b2	b3	c1	c2	c3	
Максимум	1	5	1	6	1	2	6	1	3	26
Результат										

13 баллов

Задача 1В: Иодат кальция

Иодат кальция является неорганической солью и состоит из ионов кальция и иодат-ионов. Соль $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ малорастворима в воде. Между осадком и насыщенным раствором этой соли в водном растворе устанавливается равновесие:



Для определения концентрации иодат-ионов в насыщенном растворе будет использован метод титрования. Затем из полученных данных необходимо рассчитать величину произведения растворимости $K_{\text{сп}}$ для соли $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$.

Концентрация иодат-ионов будет определена титрованием стандартным раствором тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) в присутствии иодида калия (KI). В качестве индикатора будет использован крахмал.

Работа состоит из трех частей: **а**, **б** и **с**. В части **а** следует стандартизировать раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. В части **б** необходимо определить $K_{\text{сп}}$ для $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$.

В части **с** будет использован раствор, полученный добавлением твердого $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ к разбавленному раствору KIO_3 неизвестной концентрации. После хранения в течение 3 дней в этой системе установилось равновесие между осадком и насыщенным раствором иодата кальция. С помощью описанного выше титрования необходимо определить концентрацию иодат-ионов в растворе и затем на основании полученных данных рассчитать неизвестную концентрацию исходного разбавленного раствора KIO_3 .

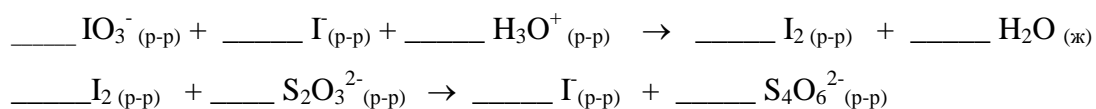
Часть а

Стандартизация раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

1. Заполните бюретку раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
2. В колбу Эрленмейера поместите аликвоту 10.00 см^3 стандартного раствора KIO_3 (обозначен как раствор А и содержит 10.7042 г KIO_3 в 5.00 дм^3 раствора). Добавьте в эту же колбу 10 см^3 10 %-ного раствора KI и 10 см^3 раствора HCl с концентрацией $1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$. Из-за образования I_2 смесь должна окраситься в темно-коричневый цвет.
3. Титруйте смесь раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до тех пор, пока раствор не станет соломенного цвета. Затем добавьте 2 см^3 0.1 %-ного раствора крахмала. Раствор должен приобрести темно-синий цвет. Осторожно дотитруйте раствор до точки эквива-

лентности (раствор должен стать бесцветным). Запишите величину затраченного объема $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

a1) Вставьте коэффициенты в уравнения реакций.



a2) Запишите затраченные объемы раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

(Проведите титрование необходимое число раз)

	Номер титрования		
	1	2	3
Начальное показание объема раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в бюретке, см^3			
Конечное показание объема раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в бюретке, см^3			
Затраченный на титрование объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, см^3			

Объем раствора, принятый для расчетов, см^3 ;

$V_1 =$

a3) Рассчитайте молярную концентрацию раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Концентрация раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{моль} \cdot \text{дм}^{-3}$: _____ (в ответе приведите число с 4 знаками после десятичной запятой)

(Если вы не смогли в этой части эксперимента определить концентрацию раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, то при дальнейших расчетах используйте значение этой концентрации $0.0700 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.)

Часть b

Определение $K_{\text{сп}}$ для $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$

1. Вам выдан отфильтрованный насыщенный раствор $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ (раствор В).
2. В колбу Эрленмейера поместите аликвоту 5.00 см^3 раствора В. Добавьте в эту же колбу 10 см^3 10 %-ного раствора KI и 10 см^3 раствора HCl с концентрацией $1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.
3. Титруйте смесь раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до тех пор, пока раствор не станет соломенного цвета. Затем добавьте 2 см^3 0.1 %-ного раствора крахмала. Раствор должен приобрести темно-синий цвет. Осторожно дотитруйте раствор до точки эквивалентности (раствор должен стать бесцветным). Запишите величину затраченного объема $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

b1) Запишите затраченные объемы раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

(Проведите титрование необходимое число раз)

	Номер титрования		
	1	2	3
Начальное показание объема раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в бюретке, см^3			
Конечное показание объема раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в бюретке, см^3			
Затраченный на титрование объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, см^3			

Объем раствора, принятый для расчетов, см^3 ;

$V_2 =$

b2) Рассчитайте молярную концентрацию ионов IO_3^- в растворе В.

Концентрация ионов IO_3^- , моль·дм⁻³: _____ (в ответе приведите число с 4 знаками после десятичной запятой)

b3) Рассчитайте значение K_{sp} для $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$.

K_{sp} для $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ = _____ (приведите ответ с 3 значащими цифрами)

(Если вы не можете вычислить K_{sp} , для дальнейших расчётов используйте значение $7 \cdot 10^{-7}$.)

Часть с

Установление концентрации неизвестного разбавленного раствора KIO_3

1. Вам выдан насыщенный раствор $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ в разбавленном растворе KIO_3 неизвестной концентрации (раствор С).
2. В колбу Эрленмейера поместите аликвоту 5.00 см³ раствора С. Добавьте в эту же колбу 10 см³ 10 %-ного раствора KI и 10 см³ раствора HCl с концентрацией 1 моль·дм⁻³.
3. Титруйте смесь раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до тех пор, пока раствор не станет соломенного цвета. Затем добавьте 2 см³ 0.1 %-ного раствора крахмала. Раствор должен приобрести темно-синий цвет. Осторожно дотитруйте раствор до точки эквива-

лентности (раствор должен стать бесцветным). Запишите величину затраченного объема $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

c1) Запишите затраченные объемы раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

(Проведите титрование необходимое число раз)

	Номер титрования		
	1	2	3
Начальное показание объема раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в бюретке, cm^3			
Конечное показание объема раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в бюретке, cm^3			
Затраченный на титрование объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, cm^3			

Объем раствора, принятый для расчетов, cm^3 ;

$V_3 =$

c2) Рассчитайте концентрацию ионов IO_3^- в растворе С.

Концентрация ионов IO_3^- , $\text{моль} \cdot \text{дм}^{-3}$: _____ (в ответе приведите число с 4 знаками после десятичной запятой)

с3) Рассчитайте концентрацию неизвестного разбавленного раствора KIO_3 .

Концентрация KIO_3 , моль·дм⁻³: _____ (в ответе приведите число с 4 знаками после десятичной запятой)

Экспериментальный тур

Задача 2

Реактивы и оборудование (Задача 2).**I. Реактивы**

Реактивы	Этикетка	Коды опасности ^a
Пентанон-3 (M = 86.13 г/моль), ~0.86 г ^b в бутылочке	A	H225-H319-H335-H336
<i>пара</i> -Хлорбензальдегид (M = 140.57 г/моль), ~3.5 г ^c в бутылочке	B	H302-H315-H319-H335
Этанол, в промывалке на 200 см ³	Ethanol	H225-H319
2 M водный раствор NaOH, 25 мл в бутылочке	2N NaOH	H290-H314

^a См. страницу 35 для расшифровки кодов опасности

^b Вам необходимо взвесить баночку с пентанон-3 (с крышкой) непосредственно перед использованием. Точную массу пентанона-3 можно вычислить на основании информации, предоставленной на этикетке.

^c Точное значение представлено на этикетке.

II. Посуда и оборудование

Оборудование для совместного (общего) использования	Количество
Аналитические весы	12 шт в одной лаборатории
Вакуумный насос	2 шт на один рабочий стол
Емкость со льдом	1 шт на один ряд (можно попросить дополнительный лёд)
Индивидуальное оборудование	Количество
Магнитная мешалка с нагревом и температурным датчиком	1
Штатив	1
Лапки	2
Круглодонная колба, 100 см ³	1
Мерный цилиндр, 25 см ³	1
Мерный цилиндр, 50 см ³	1
Воздушный холодильник	1
Кристаллизатор, 250 см ³	1
Колба Эрленмейера, 125 см ³	2
Колба Бунзена, 250 см ³	1
Воронка Бюхнера, 25 см ³	1
Часовое стекло	1
Пипетка Пастера стеклянная	5
Резиновая груша для пипеток Пастера	2

Резиновый уплотнитель для воронки Бюхнера	1
Резиновая подставка для круглодонной колбы	1
Якорь для магнитной мешалки	1
Фильтровальная бумага	3 (в закрытом пластиковом пакете)
Шпатель	1
Стеклянная палочка для перемешивания	1
Пинцет	1
Пластиковый зажим	1
Промывалка с этанолом (EtOH)	1 (дополнительный этанол без штрафа)
Нитриловые перчатки	2 (поменяйте, если необходим другой размер)
Полотенце	2
Металлическая скрепка	1
Емкость для отходов «Waste», стеклянная банка на 500 см ³	1
Стеклянная банка с этикеткой « Student code » для синтезированного вещества	1
Защитные очки	1

Задача 2	a			b	Всего
	a1	a2	a3	b1	
Максимум	2	2	2	18	24
Получено					

14 баллов

Задача 2: Создание углеродного скелета

Образование связи углерод-углерод играет важнейшую роль при синтезе сложных органических молекул из простых предшественников. В данной экспериментальной работе Вам предлагается синтезировать сложный продукт из коммерчески доступных *пара*-хлорбензальдегида и пентанона-3.

Важные примечания:

- Дополнительное количество этанола будет выдаваться вам без штрафа.
- Все операции по взвешиванию необходимо проводить в присутствии наблюдателя, который должен **РАСПИСАТЬСЯ** в листе ответов за **КАЖДЫЙ** результат взвешивания. Результаты, которые не подтверждены подписью наблюдателя, **НЕ БУДУТ ОЦЕНИВАТЬСЯ**.
- Качество и количество продукта реакции будет оцениваться в 18 очков. **Если вы не сдадите продукт реакции, эта часть вашей работы будет оценена в 0 очков.**
- ¹H ЯМР-спектр и определение температуры плавления будут использованы для оценки качества Вашего продукта реакции.

Часть а

1. Возьмите баночку с пентаноном-3 (А, код Аxxx, например: А305) и удалите с нее изолирующую пленку. Взвесьте баночку вместе с крышкой и веществом. Запишите полученное вами значение в лист ответов (вопрос a1).
2. Заполните водой кристаллизатор (250 мл), поместите в него металлическую скрепку, поставьте на магнитную мешалку и нагрейте в нем воду до 55±2 °С. Для этого поместите в неё термодатчик и включите нагрев. Во время нагревания включите перемешивание для более равномерного нагрева бани.
3. Перенесите взвешенный пентанон-3 А и *пара*-хлорбензальдегид Б в круглодонную колбу на 100 мл с магнитным якорем, добавьте 50 мл этанола и перемешайте, вращая колбу рукой, до растворения реагентов.
4. Отмерьте мерным цилиндром 15 мл 2 М раствора NaOH (подписан «2 N NaOH») и добавьте его в реакционную смесь. Избегайте попадания раствора щёлочи на шлиф колбы.
5. Соберите реакционную установку, как показано на **рисунке 1**: круглодонную колбу с реакционной смесью поместите в водяную баню, предварительно нагрее-

тую до 55 ± 2 °С. Присоедините к колбе воздушный холодильник при помощи пластикового зажима. Нагревайте реакционную смесь при перемешивании на водяной бане в течении 30 мин.

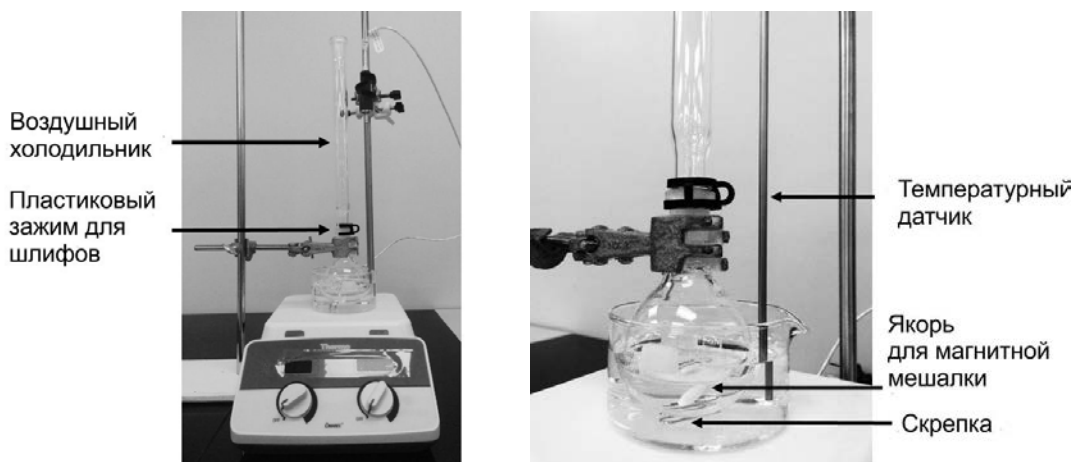


Рисунок 1. Установка для нагревания реакционной смеси на водяной бане.

- Снимите круглодонную колбу с водяной бани (**ОСТОРОЖНО! Колба может быть горячей**) и поставьте ее на резиновую подставку.
- (**ВАЖНО**) Отсоедините термодатчик от магнитной мешалки во избежание перегрева плитки при проведении последующих операций. После отключения термодатчика отдайте его наблюдателю.
- Подготовьте ледяную баню: для этого замените горячую воду в кристаллизаторе (250 мл) льдом с небольшим количеством воды. Поместите круглодонную колбу с реакционной смесью в ледяную баню для охлаждения. При этом должна начаться кристаллизация продукта (**ВНИМАНИЕ**, если кристаллизация не начинается в течение 5 мин, потрите стеклянной палочкой стенки колбы до начала образования осадка).
- Оставьте реакционную смесь в ледяной бане на 20 мин для кристаллизации.
- Соберите систему для фильтрования, как показано на рисунке 2. Подсоедините колбу Бунзена к насосу. Поместите воронку Бюхнера с уплотнителем на колбу Бунзена. Поместите фильтровальную бумагу в воронку для фильтрования. Отфильтруйте осадок и промойте осадок его небольшим количеством охлажденно-го этанола. Пропускайте воздух через осадок на фильтре еще 2-3 минуты, чтобы высушить продукт.



Рисунок 2. Прибор для фильтрации.

11. Отсоедините вакуум до того, как выключите насос. Перенесите систему для фильтрации назад под вытяжку и уберите общее рабочее место, если необходимо. Соскребите сырой осадок с фильтровальной бумаги и перенесите его в колбу Эрленмейера. **Действуйте осторожно, чтобы не загрязнить ваш продукт небольшими кусочками фильтровальной бумаги.** Вы можете использовать этанол для того, чтобы смыть продукт с воронки Бюхнера.
12. Поместите этанол в другую колбу Эрленмейера и нагревайте его до кипения на горячей плитке. В качестве **очень приблизительного** ориентира используйте значение температуры показываемой на циферблате плитки в 100-120 °С. **Перед нагреванием обязательно убедитесь, что термодатчик отсоединен от плитки.**
13. Перекристаллизуйте ваш продукт из этанола. Для этого вы можете воспользоваться процедурой, описанной ниже.

При перемешивании добавляйте небольшое количество горячего этанола в колбу с твердым осадком. Добавление продолжайте до полного растворения осадка, перемешивая содержимое колбы после добавления каждой порции этанола. Всё время в процессе растворения держите колбу горячей. Для этого поместите её на плитку. **Будьте осторожны: колба горячая.** Вы можете воспользоваться полотенцем в вашем наборе или бумажным полотенцем, чтобы держать колбу при перемешивании. После растворения осадка оставьте колбу с раствором вещества под тягой и дайте ей спокойно охладиться до комнатной температуры. При этом должна начаться кристаллизация вещества. Если она не началась, вы можете потереть стеклянной палочкой стенку колбы, чтобы вызвать кристаллиза-

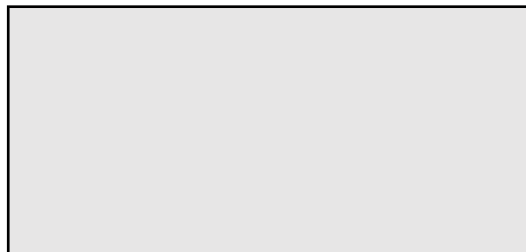
цию. Поместите колбу в ледяную баню, чтобы завершить кристаллизацию продукта.

14. Отфильтруйте продукт под вакуумом (см. методику фильтрования в п. 10) и промойте продукт минимальным количеством охлаждённого этанола. Оставьте осадок на фильтре на 2-3 минуты. Отсоедините вакуум и дайте продукту просохнуть под тягой минимум 15 минут.
15. Взвесьте баночку (без крышки), подписанную вашим личным кодом. Запишите полученное значение массы в лист ответов в вопросе a1.
16. Перенесите перекристаллизованный продукт в предварительно взвешенную баночку. Определите массу чистого продукта и запишите её в лист ответов в вопросе a1.
17. Заполните поля на этикетке баночки. Поместите баночку с продуктом под тягу. Наблюдатель заберет вашу баночку и подпишется в вашем листе ответов в вопросе b1 после того, как будет дан сигнал об окончании экспериментального тура («Команда СТОП»). Вы также должны подписаться в листе ответов в вопросе b1 для того, чтобы получить оценку за задачу. После того как вы и ответственный сотрудник лаборатории подписались, поместите баночку в пакет с застежкой и сдайте его на оценивание.

Список предметов, которые должны остаться на вашем рабочем месте:

- Задание с листами ответов (этот документ) в конверте
- Баночка, подписанная вашим личным кодом, с заполненными полями

Сотрудник наклеит здесь
этикетку вашего образца:



Пояснения

Axxx (например: A567) – код баночки с пентаноном-3

Tared – масса (баночка + этикетка + крышка) без пентанона-3.

Bxxx (например: B567) – код баночки с *para*-хлорбензальдегидом.

Net – масса *para*-хлорбензальдегида.

a1) Используйте вышеприведенные данные для ваших расчетов. **Запишите** все ваши результаты в **Таблицу**:

Масса баночки с пентаноном-3 и крышкой = _____

*Подпись наблюдателя, необходимая для оценки

Масса пентанона-3 = _____

Масса *para*-хлорбензальдегида (с этикетки): _____

Масса пустой баночки для продукта без крышки: _____

*Подпись наблюдателя, необходимая для оценки

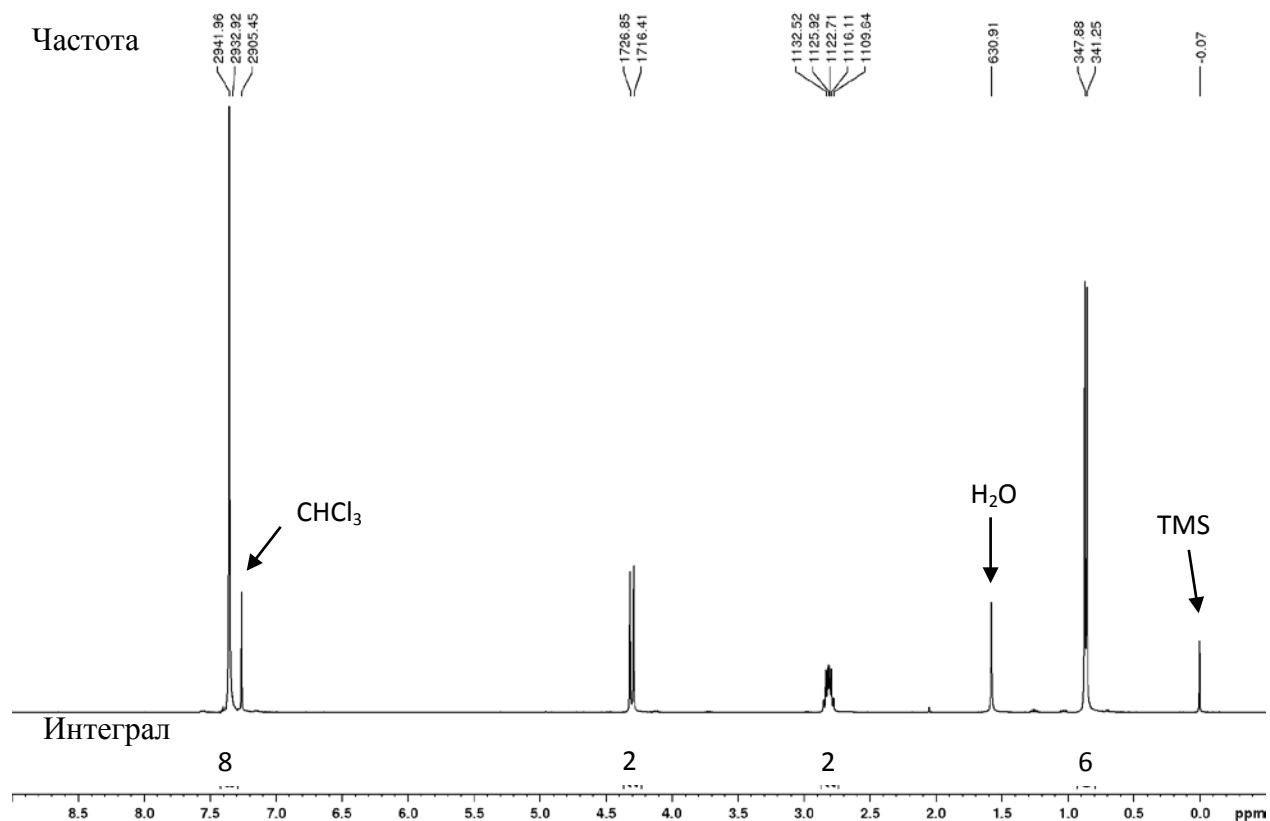
Масса баночки с перекристаллизованным продуктом без крышки: _____

*Подпись наблюдателя, необходимая для оценки

Масса перекристаллизованного продукта: _____

a2) Нарисуйте структуры 4-х соединений, содержащих ароматические циклы, которые могут являться продуктами данной реакции. Стереизомеры не учитываются.

а3) На основании нижеприведенного спектра ^1H -ЯМР (400 МГц, в CDCl_3) нарисуйте в рамочке ниже структуру продукта реакции.



На спектре видны сигналы всех протонов, которые есть в молекуле продукта.



Часть b

b1) Вещество, синтезированное вами, будет охарактеризовано и оценено по его чистоте и выходу. Запишите информацию о веществе, которое Вы синтезировали:

Состояние: Твердое Жидкое

Подпись наблюдателя: _____ (Подписывается при сдаче работы)

Подпись студента: _____ (Подписывается при сдаче работы)

Коды опасности

H225	Highly flammable liquid and vapor
H272	May intensify fire; oxidizer
H290	Maybe corrosive to metals
H300	Fatal if swallowed
H301	Toxic if swallowed
H302	Harmful if swallowed
H314	Causes severe skin burns and eye damage
H315	Causes skin irritation
H319	Causes serious eye irritation
H330	Fatal if inhaled
H335	May cause respiratory irritation
H336	May cause drowsiness or dizziness
H371	May cause damage to organs

Характеристические химические сдвиги в ^1H ЯМР

Тип атома водорода (R=алкил, Ar=арил)	Химсдвиг (м. д.)	Тип атома водорода (R=алкил, Ar=арил)	Химсдвиг (м. д.)
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	0 (по определению)		
RCH_3	0.9	$\text{RCH}=\text{O}$	9.5-10.1
RCH_2R	1.2-1.4	RCOOH'	10-13
R_3CH	1.4-1.7	RCOCH_3	2.1-2.3
RCH_2I	3.2-3.3	RCOCH_2R	2.2-2.6
RCH_2Br	3.4-3.5	RCOOCH_3	3.7-3.9
RCH_2Cl	3.6-3.8	RCOOCH_2R	4.1-4.7
RCH_2F	4.4-4.5	$\text{R}_2\text{C}=\text{CRCHR}_2$	1.6-2.6
RCH_2NH_2	2.3-2.9	$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	4.6-5.0
RCH_2OH	3.4-4.0	$\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}$	5.0-5.7
RCH_2OR	3.3-4.0	$\text{RC}\equiv\text{CH}$	2.0-3.0
$\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OR}$	1.5-1.6	ArCH_3	2.2-2.5
R_2NH	0.5-5.0	ArCH_2R	2.3-2.8
ROH	0.5-6.0	ArH	6.5-8.5

