

Экспериментальный тур

«**Bonding the World with Chemistry**»

49-я Международная химическая
олимпиада

Nakhon Pathom, Thailand



Общие указания.

- ☐ **Буклет:** Задание экспериментального тура включает в себя 3 задачи (Задача 1А, Задача 1В и Задача 2) на 40 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**».
 - Лаборант 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 у своего рабочего места. Лаборант подойдет к вам, заберет конверт и подписанные емкости с веществами, а также проверит рабочее место.
- ☐ **Техника безопасности:** Вы должны соблюдать все правила техники безопасности, представленные в инструкциях МХО. Находясь в лаборатории, вы обязаны носить лабораторные очки. Если вам разрешит лаборант, вы можете работать в своих очках. Вы можете использовать выданные вам перчатки при работе с реагентами.
 - Если вы нарушите технику безопасности, лаборант 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 лаборанта.
- ☐ **Рабочее место:** Вам разрешается работать только в отведенных для вас местах. Совместно используемые места и оборудование должны сохраняться в чистоте после использования.

- ☐ **Добавление реактивов/замена оборудования:** если не указано иное, то замена реактивов и оборудования не предусмотрена. 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 для каждого задания.
- ☐ **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, вы можете сделать это за пределами лаборатории.
- ☐ **Один спектрофотометр используется двумя участниками.**

В течение первых двух часов экспериментального тура используйте спектрофотометр тогда, когда он свободен. Вам необходимо будет ждать, пока другой студент не закончит свою работу на спектрофотометре (если он начал работать раньше). При этом вы не можете использовать спектрофотометр непрерывно более 1 часа. (При превышении данного времени использования вам придётся прекратить работу на спектрофотометре, чтобы второй участник также мог выполнить работу на нём). Вы можете вернуться к работе на спектрофотометре, если он освободился. Правильно распределите своё рабочее время, чтобы не терять его 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 (Задание 1А).**I. Реактивы**

	Этикетка	Коды опасности ^а
Стандартный раствор для проверки спектрофотометра, 80 см ³ в пластиковой бутылочке	Instrument check solution	
2.00·10 ⁻⁴ М (моль дм ⁻³) раствор индикатора метилового оранжевого , 30 см ³ в стеклянной бутылочке с широким горлом	Methyl orange indicator solution	H301
1.00·10 ⁻³ М (моль дм ⁻³) раствор индикатора бромтимолового синего , 30 см ³ в стеклянной бутылочке с широким горлом	Bromothymol blue indicator solution	H226
Раствор индикатора метилового красного , 10 см ³ в стеклянной бутылочке с широким горлом	Methyl red indicator solution	H225-H319-H371
1 М раствор HCl , 30 см ³ в пластиковой бутылочке	HCl	H290-H314-H335
1 М раствор NaOH , 30 см ³ в пластиковой бутылочке	NaOH	H290-H314
Буферный раствор А , 110 см ³ в пластиковой бутылочке	solution A	
Неизвестный раствор X , 50 см ³ в пластиковой бутылочке	Unknown solution X	
Неизвестный раствор Y , 50 см ³ в пластиковой бутылочке	Unknown solution Y	
Неизвестный раствор Z , 50 см ³ в пластиковой бутылочке	Unknown solution Z	

^аСм. страницу 38 для расшифровки кодов опасности

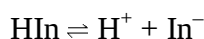
II. Посуда и оборудование

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 градуированная 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 (13 x 100 мм)	6
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 13 баллов	а		b			с		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 pH**

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



Изменение pH 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 сильноокислой среде практически все молекулы индикатора будут находиться в форме HIn (цвет 1), а в сильнощелочной среде практически все молекулы индикатора будут находиться в форме In⁻ (цвет 2). При промежуточных значениях pH, 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 разных 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 pH концентрации HIn и In⁻ в растворе связаны с константой диссоциации (K_a) индикатора:

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

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

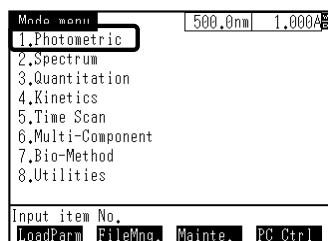
Настройка прибора

Инструкция по использованию спектрофотометра

1. Установите на спектрофотометре режим измерения поглощения на необходимой длине волны, как указано на схеме, приведённой ниже.
2. Протрите внешнюю гладкую поверхность кюветы с дистиллированной водой салфеткой 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 выставлено нулевое поглощение по воде (пп. 2 и 3).

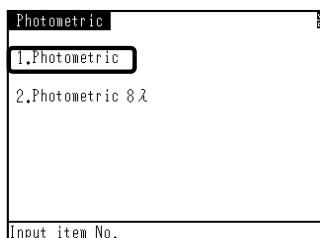




Шаг 1: Выберите пункт 1

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

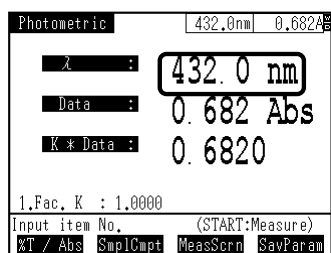
Нажмите кнопку [GO TO WL], чтобы установить длину волны.

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]

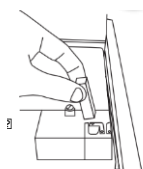


Примечание: если на экране не появляется «Abs», нажмите на клавиатуре [F1] и переключитесь между %T и Abs.



Промойте кювету дистиллированной 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 оптическую плотность.

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

Общая информация

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

В 0.1 М NaOH все индикаторы находятся только в депротонированной 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)

На протяжении всего эксперимента был использован спектрофотометр № _____

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 измерений. В противном случае обратитесь за помощью к лаборанту.

Часть а

Измерение оптической плотности кислотно-основного индикатора (метилоранжа) в сильнокислой и сильнощелочной среде

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

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

(Необязательно заполнять всю таблицу, сделайте столько измерений, сколько считаете нужным)

Метилоранж в протонированной форме	А (при 470 нм)	А (при 520 нм)
Эксперимент 1		
Эксперимент 2		
Эксперимент 3		
Принятое вами значение (с точностью три цифры после десятичной запятой)	_____	_____

Метилоранж в депротонированной форме	А (при 470 нм)	А (при 520 нм)
Эксперимент 1		
Эксперимент 2		
Эксперимент 3		
Принятое вами значение (с точностью три цифры после запятой)	_____	_____

a2) Рассчитайте молярные коэффициенты экстинкции **метилоранжа** в протонированной и депротонированной формах (размерность, $\text{дм}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$ или $\text{М}^{-1} \text{ см}^{-1}$)

Место для расчетов

Молярные коэффициенты экстинкции **метилоранжа** (размерность, $\text{дм}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$):

Метилоранж	Протонированная форма (HIn)		Депротонированная 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-основной индикатор, имеющий желтую окраску в протонированной форме (HIn) и синюю в депротонированной форме (In^-). Максимум поглощения протонированной формы приходится на 430 нм, а депротонированной – на 620 нм. Молярные коэффициенты экстинкции бромтимолового синего в протонированной форме равны $16600 \text{ дм}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 430 нм и $0 \text{ дм}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 620 нм. Молярные коэффициенты экстинкции бромтимолового синего в депротонированной форме равны $3460 \text{ дм}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 430 нм и $38000 \text{ дм}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 620 нм.

1. Отберите аликвоту 1.00 см^3 раствора **бромтимолового синего** с концентрацией $1.00 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ в мерную колбу на 25.00 см^3 и доведите до метки, используя раствор А (раствор А – буфер с $\text{pH} = 7.00$).
2. Измерьте оптическую плотность при 430 и 620 нм.
3. Рассчитайте концентрации протонированной и депротонированной форм **бромтимолового синего** в мерной колбе.
4. Рассчитайте константу диссоциации **бромтимолового синего**.

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

(Необязательно заполнять всю таблицу, сделайте столько измерений, сколько считаете нужным)

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

б2) Рассчитайте концентрации протонированной и депротонированной форм бромтимолового синего в конечном растворе.

Место для расчетов

Концентрации протонированной и депротонированной форм бромтимолового синего в конечном растворе таковы:

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

б3) Рассчитайте константу диссоциации бромтимолового синего по результатам эксперимента.

Место для расчетов

Константа диссоциации бромтимолового синего по результатам эксперимента равна:

Константа диссоциации = _____ (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 протонированной форме (HIn) и желтый в депротонированной форме (In⁻). Молярные коэффициенты экстинкции в протонированной форме равны 9810 дм³моль⁻¹см⁻¹ при 470 нм и 21500 дм³моль⁻¹см⁻¹ при 520 нм. Молярные коэффициенты экстинкции в депротонированной форме равны 12500 дм³моль⁻¹см⁻¹ при 470 нм и 1330 дм³моль⁻¹см⁻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 см³ 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 депротонированной к протонированной форме **метилового красного** в растворе.

Запишите значения оптической плотности в получившемся растворе

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

с2) Рассчитайте отношение концентраций депротонированной к протонированной форме метилового красного в неизвестном растворе и рН этого раствора

Место для расчетов

Отношение концентраций депротонированной к протонированной форме метилового красного в неизвестном растворе и рН этого раствора равны:

Раствор	[In ⁻] / [HIn]	pH
	(2 цифры после запятой)	(2 цифры после запятой)

Экспериментальный тур

Задача 1В

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

	Этикетка	Коды опасности^а
Раствор А (KIO₃ 10.7042 г в 5.00 дм³), 60 см³ в пластиковой бутылке	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 Na₂S₂O₃, 200 см³ в пластиковой бутылке	Na₂S₂O₃	
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 см³ в промывалке	Distilled water	
Дистиллированная вода, 1000 см³ в пластиковом сосуде	Distilled water	

^аСм. страницу 38 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 13 баллов	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**, **b** и **с**. В **части а** следует стандартизировать раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. В **части b** необходимо определить $K_{\text{сп}}$ для $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$.

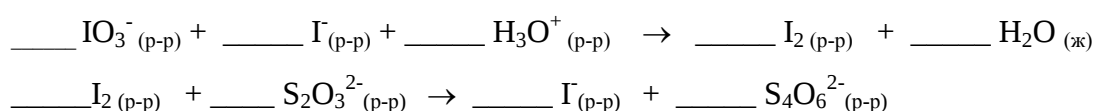
В **части с** будет использован раствор, полученный добавлением твердого $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ к разбавленному раствору KIO_3 неизвестной концентрации. После хранения в течение 3 дней в этой системе установилось равновесие между осадком и насыщенным раствором иодата кальция. С помощью титрования 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 эквивалентности (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 столько раз, сколько считаете необходимым)

	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 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, моль·дм⁻³: _____ (в ответе приведите число с 4 знаками после 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 моль·дм⁻³.)

Часть b

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

1. Вам выдан свежий 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 столько раз, сколько считаете необходимым)

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

b3) Рассчитайте значение K_{sp} для **Ca(IO₃)₂**.

K_{sp} для Ca(IO₃)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 свежий отфильтрованный 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 см^3 раствора С. 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 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

с1) Запишите затраченные объемы раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

(Проведите титрование столько раз, сколько считаете необходимым)

	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 ; $V_3 =$			

с2) Рассчитайте концентрацию ионов IO_3^- в растворе С.

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

с3) Рассчитайте концентрацию неизвестного разбавленного раствора KIO_3 .

Концентрация разбавленного раствора KIO_3 , моль·дм⁻³: _____ (в ответе приведите число с 4 знаками после 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 М водный раствор NaOH, 25 см ³ в бутылочке	2N NaOH	H290-H314

^a См. страницу 38 для расшифровки кодов опасности

^b Вам необходимо взвесить бутылочку с пентаном-3 непосредственно перед использованием. Точную массу пентанона-3 можно вычислить на основании предоставленной информации 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 конус 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 (клпсаа)	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 14 баллов	а			б	Всего
	а1	а2	а3	б1	
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 исходных веществ. 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 лаборанта, который должен **РАСПИСАТЬСЯ** в листе ответов за **КАЖДЫЙ** результат взвешивания. Результаты, которые не подтверждены подписью лаборанта, **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 пентаномом-3 (**А**) (код Аххх, например: А305) и удалите с нее парафилм (изолирующую пленку). Взвесьте баночку вместе с крышкой и веществом. Запишите полученное Вами значение в лист ответов (вопрос а1).
2. Заполните водой кристаллизатор (250 см^3), поместите в него металлическую скрепку, поставьте на магнитную мешалку. Опустите конец термопары в воду, включите нагревание и выставьте на циферблате $55\text{ }^\circ\text{C}$. Во время нагревания включите перемешивание для более равномерного нагрева бани.
3. Перенесите пентанон-3 (**А**) (который вы взвешивали) и *пара*-хлорбензальдегид (**Б**) в круглодонную колбу на 100 см^3 с магнитным якорем, добавьте при помощи цилиндра 50 см^3 этанола и перемешайте, вращая колбу рукой, до растворения реагентов.
4. Отмерьте мерным цилиндром 15 см^3 2М раствора NaOH (подписан «2N 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 нагретую до 55 ± 2 °С. Присоедините к ней воздушный холодильник при помощи пластиковой клипсы. Нагревайте реакционную смесь при перемешивании на водяной бане в течении 30 мин.

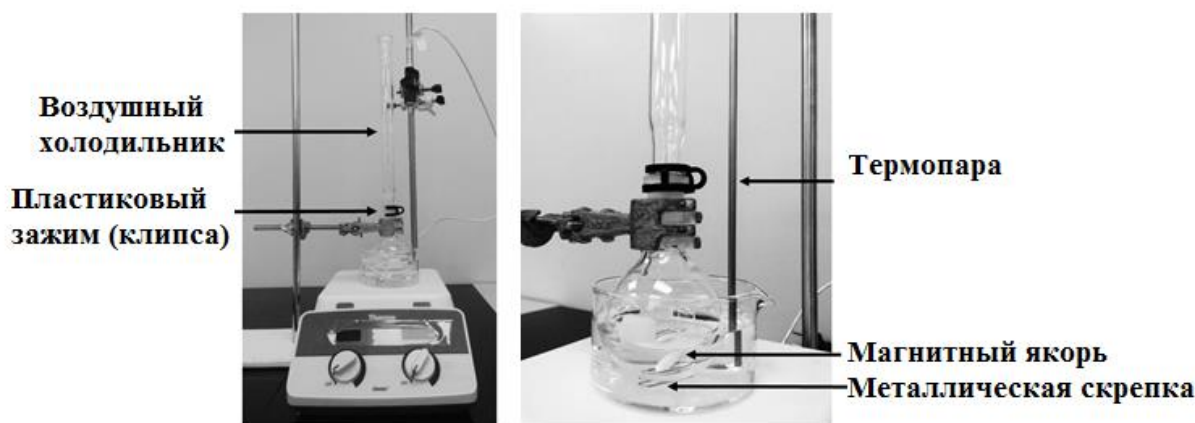


Рисунок 1. Установка для нагрева реакционной смеси на водяной бане.

6. Снимите круглодонную колбу с водяной бани (**ОСТОРОЖНО! Колба может быть горячей**) и поставьте ее на резиновую подставку.
7. (**ВАЖНО**) Отсоедините термopapa от магнитной мешалки во избежание перегрева плитки при проведении последующих операций. После отключения термopapa попросите лаборанта проверить и отдайте термopapa ему.
8. Подготовьте ледяную баню: для этого замените горячую воду в кристаллизаторе (250 см^3) 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).
9. Оставьте реакционную смесь в ледяной бане на 20 мин для кристаллизации.

10. Соберите систему для фильтрования, как показано на **рисунке 2**. Подсоедините колбу Бунзена к насосу. Поместите воронку Бюхнера с уплотнительным конусом на колбу Бунзена. Поместите фильтровальную бумагу в центр воронки для фильтрования. Отфильтруйте осадок и промойте его небольшим количеством охлаждённого этанола. Пропускайте воздух через осадок на фильтре еще 2-3 минуты, чтобы высушить продукт.

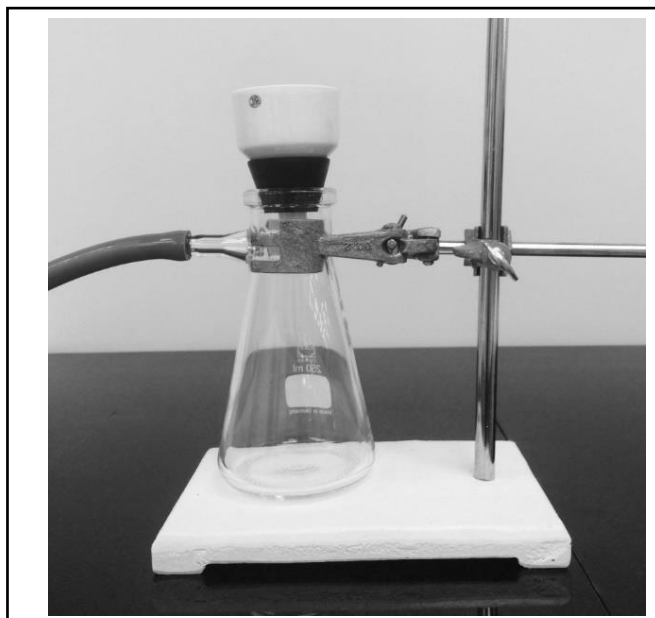


Рисунок 2: Прибор для фильтрования.

11. Отсоедините вакуумный шланг от колбы Бунзена перед тем, как выключите насос. Перенесите систему для фильтрования 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 °C. **Перед нагреванием обязательно убедитесь, что термopара отсоединена 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 кристаллизацию. 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. Пропускайте воздух через осадок на фильтре 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. Лаборант заберет вашу баночку и подпишется в вашем листе ответов в вопросе b1 после того, как будет дан сигнал об окончании экспериментального тура (команда «**Stop**»). **Вы также должны подписаться в листе ответов в вопросе b1 для того, чтобы получить оценку за задачу.** После того как вы и лаборант подписались, поместите баночку в пакет с застежкой и сдайте его на оценивание.

Список предметов, которые должны остаться на вашем рабочем месте:

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

Лаборант запишет здесь номер
этикетки Вашего образца:

Axxx (например: A567) =

Код баночки с пентаном-3

Вес тары:

Масса (баночка + этикетка + крышка) до
добавления пентанона-3.

Bxxx (например: B567) =

Код баночки с *para*-хлорбензальдегидом

Вес нетто:

Масса *para*-хлорбензальдегида

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

Масса пентанона-3 с баночкой и крышкой = _____

*Подпись лаборанта, необходимая для оценки

Масса пентанона-3 = _____

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

Масса пустой баночки для продукта без крышки: _____

*Подпись лаборанта, необходимая для оценки

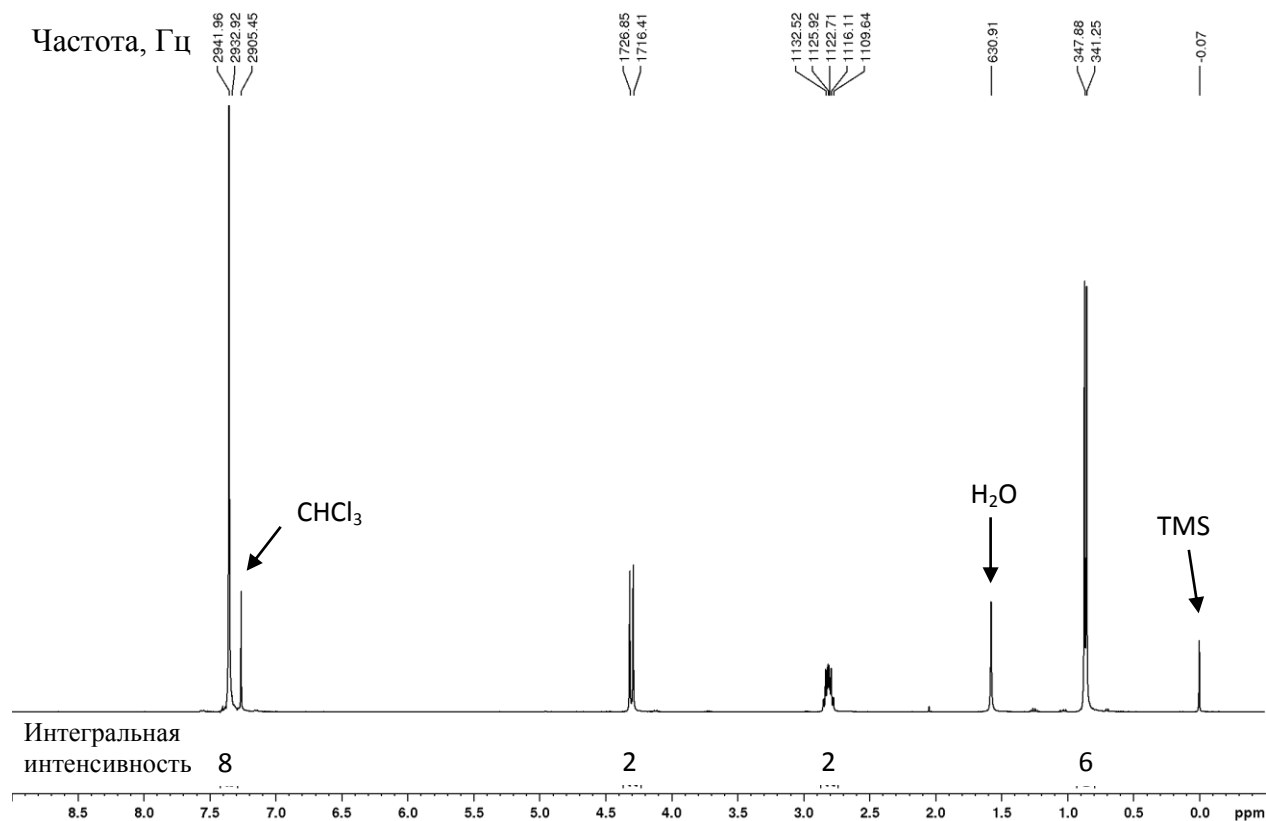
Масса баночки с перекристаллизованным продуктом без крышки: _____

*Подпись лаборанта, необходимая для оценки

Масса перекристаллизованного продукта: _____

a2) Нарисуйте структуры 4-х соединений, содержащих ароматические циклы, которые могут являться продуктами данной реакции. Stereoisomers are not taken into account.

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 лаборанта: _____ (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)	Хим. сдвиг (м. д.)	Тип атома водорода (R=алкил, Ar=арил)	Хим. сдвиг (м. д.)
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	0 (по определению)		
RCH_3	0.9	RCH=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	$\text{R}_2\text{C=CRCHR}_2$	1.6-2.6
RCH_2NH_2	2.3-2.9	$\text{R}_2\text{C=CH}_2$	4.6-5.0
RCH_2OH	3.4-4.0	$\text{R}_2\text{C=CHR}$	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

Таблица периодической системы элементов

1	18															
	8A															
1A	1	2														
	H 1.008	He 4.003														
	3	4														
	Li 6.941	Be 9.012														
	11	12														
	Na 22.99	Mg 24.31														
	19	20														
	K 39.10	Ca 40.08														
	37	38														
	Rb 85.47	Sr 87.62														
	55	56														
	Cs 132.9	Ba 137.3														
	87	88														
	Fr (223)	Ra (226)														
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12						
	3B	4B	5B	6B	7B	8B	8B	8B	1B	2B						
	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30						
	Sc 44.96	Ti 47.88	V 50.94	Cr 52.00	Mn 54.94	Fe 55.85	Co 58.93	Ni 58.69	Cu 63.55	Zn 65.39						
	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48						
	Y 88.91	Zr 91.22	Nb 92.91	Mo 95.95	Tc (98)	Ru 101.1	Rh 102.9	Pd 106.4	Ag 107.9	Cd 112.4						
	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67					
	La 138.9	Ce 140.1	Pr 140.9	Nd 144.2	Pm (145)	Sm 150.4	Eu 152.0	Gd 157.3	Tb 158.9	Dy 162.5	Ho 164.9	Er 167.3	Tm 168.9	Yb 173.0	Lu 175.0	
	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	
	Ac (227)	Th 232.0	Pa 231.0	U 238.0	Np (237)	Pu (244)	Am (243)	Cm (247)	Bk (247)	Cf (251)	Es (252)	Fm (257)	Md (258)	No (259)	Lr (262)	
	13	14	15	16	17	18										
	3A	4A	5A	6A	7A	8A										
	5	6	7	8	9	10										
	B 10.81	C 12.01	N 14.01	O 16.00	F 19.00	Ne 20.18										
	13	14	15	16	17	18										
	Al 26.98	Si 28.09	P 30.97	S 32.07	Cl 35.45	Ar 39.95										
	31	32	33	34	35	36										
	Ga 69.72	Ge 72.61	As 74.92	Se 78.97	Br 79.90	Kr 83.80										
	49	50	51	52	53	54										
	In 114.8	Sn 118.7	Sb 121.8	Te 127.6	I 126.9	Xe 131.3										
	81	82	83	84	85	86										
	Tl 204.4	Pb 207.2	Bi 209.0	Po (209)	At (210)	Rn (222)										
	113	114	115	116	117	118										
	Nh (286)	Fl (289)	Mc (289)	Lv (293)	Ts (294)	Og (294)										