

48-я МЕЖДУНАРОДНАЯ МЕНДЕЛЕЕВСКАЯ ОЛИМПИАДА

11–18 мая 2014 года

Москва



ПРАКТИЧЕСКИЙ ТУР

**Москва
2014**

Общие замечания

1. Вся экспериментальную работу необходимо выполнять в защитных (или своих корректирующих) очках
2. Осторожно обращайтесь с растворами серной кислоты и окислителя!
3. Вы можете работать в перчатках. Перед началом экспериментального тура получите у дежурного по лаборатории перчатки подходящего Вам размера (малые, средние или большие).
4. Набирайте растворы в пипетки только с помощью пипетатора. Запрещается набирать жидкость в пипетки ртом.
5. Имейте в виду, что выданное Вам количество растворов ограничено. Пролитый или полностью израсходованный раствор будет заменен с наложением штрафа.
6. Вам выданы чистые и сухие бюретки и пипетки. Не тратьте раствор на их ополаскивание.
7. Выполняя задачу, не создавайте помех другим участникам Олимпиады. Содержите свое рабочее место в порядке.
8. Вы можете использовать обратную сторону листов ответов в качестве черновика.

Оборудование (на одного участника)

Штатив с лапками	1
Пипетка на 2 мл с делениями (для малоновой кислоты, NaBrO ₃ , H ₂ SO ₄ , ферроина, соединения ванадия).....	5
Пипетка на 10 мл с делениями	1
Колба мерная на 25 мл	1
Стакан на 100 мл	1
Чашка Петри.....	1
Коническая колба для титрования на 125 мл	2
Мерный цилиндр на 25 мл	1
Бюретка	1
Секундомер.....	1
Промывалка с дистиллированной водой	1
Пипетатор	1
Воронка (для заполнения бюретки)	1
Лист белой бумаги	1

Реактивы

Твердый K ₄ Fe(CN) ₆ ·3H ₂ O (в мерной колбе на 25 мл)	
Раствор KMnO ₄	55 мл
Раствор VOSO ₄ <i>для титрования</i> (в емкости с красной крышкой, подписан «VOSO ₄ »)	60 мл
Раствор VOSO ₄ <i>для анализа кинетическим методом</i> (во флаконе на 20 мл с номером).....	20 мл
1.5 М раствор H ₂ SO ₄	210 мл
0.02 М раствор ферроина (подписан «Ferrouin»).....	20 мл
0.8 М раствор малоновой кислоты (подписан «Malonic acid»).....	20 мл
1.2 М раствор KBrO ₃	19 мл
Вода дистиллированная (в промывалке)	~0.5 л

Колебательная реакция Белоусова–Жаботинского

Под этим названием объединяют целый класс родственных химических систем, близких по механизму, но различающихся катализаторами (Ce^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ru^{2+} , VO^{2+} и их комплексы), органическими восстановителями (малоновая, броммалоновая, лимонная, яблочная кислоты и др.) и окислителями (броматы, иодаты и др.). Эти реакции протекают в колебательном режиме, при котором концентрация компонентов, температура и другие параметры изменяются периодически, образуя сложную пространственно-временную структуру. Эти системы проявляют сложные формы поведения – от регулярных периодических до хаотических колебаний. На их примере изучают универсальные закономерности нелинейных систем.

В данной работе Вы будете проводить реакцию окисления малоновой кислоты броматом в присутствии ванадия(IV) как катализатора и трис-фенантролината железа(II) в качестве цветообразующего компонента.

Перед проведением колебательной реакции Вы титриметрически определите концентрацию выданного Вам раствора сульфата ванадила. Предварительно Вам нужно будет стандартизовать используемый раствор перманганата калия.

Методика работы

1. Стандартизация раствора перманганата калия по гексацианоферрату(II) калия.

Полученную в мерной колбе на 25 мл навеску твердого кристаллогидрата $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (величина навески в граммах указана на колбе) растворите в 5–10 мл 1.5 М H_2SO_4 , которую добавьте в колбу цилиндром. Затем доведите объем раствора этой же кислотой до метки и хорошо перемешайте, переворачивая колбу. Рассчитайте концентрацию полученного раствора в моль/л.

Заполните бюретку раствором KMnO_4 (используйте воронку). В коническую колбу для титрования вместимостью 100 мл отберите пипеткой 2.00 мл раствора $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Мерным цилиндром прибавьте 20 мл H_2SO_4 , пипеткой (с малиновой маркировкой) добавьте 3 капли раствора ферроина. Перемешайте содержимое колбы. Полученный красно-оранжевый прозрачный раствор титруйте раствором KMnO_4 до перехода окраски в зелено-желтую. Титрант прибавляйте по каплям при постоянном перемешивании. Проведите титрование несколько раз, пока результаты титрований будут различаться не более чем на 0.1 мл.

Занесите результаты титрований в таблицу в Листе ответов. Запишите уравнение реакции, протекающей при стандартизации.

Рассчитайте молярную концентрацию KMnO_4 и занесите её в лист ответов.

2. Установление концентрации раствора VOSO_4 титриметрическим методом.

В коническую колбу для титрования пипеткой на 2 мл (с белой маркировкой) перенесите *из контейнера вместимостью 60 мл с красной крышкой* 2.00 мл раствора VOSO_4 , прибавьте цилиндром 5 мл 1.5 М раствора серной кислоты и перемешайте. Титруйте раствором KMnO_4 . За конечную точку титрования примите момент, когда на фоне желтой окраски от прибавления одной капли титранта появится устойчивая розовая окраска перманганата. Проведите титрование несколько раз, пока результаты титрований будут различаться не более чем на 0.1 мл.

Занесите результаты титрований в таблицу.

Напишите уравнение реакции VOSO_4 с KMnO_4 в кислой среде.

Рассчитайте концентрацию раствора VOSO_4 .

3. Проведение колебательной реакции Белоусова–Жаботинского.

Перед началом следующего эксперимента освоите работу с секундомером. Убедитесь, что секундомер находится в режиме секундомера (мигающие горизонтальные черточки над цифрами). Если это не так, перейдите в режим секундомера нажатием на центральную кнопку. Нажатие на правую кнопку запускает и останавливает отсчет времени. Левая кнопка сбрасывает показания.

За. Поставьте чашку Петри на лист белой бумаги. В чистый стакан вместимостью 100 мл последовательно отберите пипетками следующие растворы.

Внимание! *Добавляйте растворы строго в перечисленном порядке. Используйте индивидуальную пипетку для каждого раствора (рекомендуется добавлять растворы пипетками с маркировкой того же цвета, что и флакон с раствором). Не допускайте длительного стояния смеси после добавления одного из растворов.*

- 2.0 мл раствора малоновой кислоты
- 2.0 мл раствора бромата
- 1.6 мл раствора H_2SO_4
- 1.0 мл раствора VOSO_4 *из контейнера вместимостью 60 мл с красной крышкой* (раствор А).

Перемешайте полученную смесь и прибавьте к ней 2.0 мл раствора ферроина. В момент добавления ферроина включите секундомер, перемешайте содержимое стакана и *сразу же* вылейте его в чашку Петри. Наблюдайте за изменениями окраски раствора. Первый переход окраски из красной в синюю произойдет уже при смешивании и переливании (его проигнорируйте). Отметьте время, через которое цвет раствора еще раз перейдет из *красного* в *синий* (от десятков секунд до нескольких минут) и занесите его в таблицу в листе ответов. При появлении первых «облачков» *синей* окраски можно покачать чашку для перемешивания (не перемешивайте раствор, пока окраска не начала меняться!!!).

Наблюдайте за окраской раствора еще в течение 5 мин.

Запишите, начиная с какого момента времени колебания происходят через примерно равные интервалы (время установления колебательного режима реакции).

Сосчитайте, сколько колебаний Вы наблюдали за 5 мин (считая по переходам из красного в синий, исключая переход при смешении растворов).

Каждый из опытов 3а–3д повторяйте до получения сходящихся результатов в пределах выданного Вам количества растворов. Записывайте результаты в таблицу в листе ответов.

3б. Вымойте мерную колбу вместимостью 25 мл, в которой находился гексацианоферрат(II) калия, отберите в нее 15.0 мл раствора VOSO_4 из *контейнера вместимостью 60 мл с красной крышкой* (воспользуйтесь пипеткой на 10 мл с делениями. **Внимание:** пипетка не калибрована на полное выливание, обратите внимание на расположение риски «10 мл»). Разбавьте до метки водой из промывалки (раствор **В**). Повторите колебательную реакцию, как описано выше, используя 1.0 мл раствора **В**.

Запишите в таблицу время перехода окраски из *красной* в *синюю* (аналогично п. 3а) с раствором **В**.

3с. В вымытую мерную колбу вместимостью 25 мл отберите пипеткой 10.0 мл раствора VOSO_4 из *контейнера вместимостью 60 мл с красной крышкой* (воспользуйтесь пипеткой на 10 мл с делениями) и разбавьте до метки водой из промывалки (раствор **С**). Повторите колебательную реакцию, как описано выше, используя 1.0 мл раствора **С**.

Запишите в таблицу время перехода окраски из *красной* в *синюю* (аналогично п. 3а) с раствором **C**.

3d. В вымытую мерную колбу вместимостью 25 мл отберите пипеткой 7.5 мл раствора $VOSO_4$ из *контейнера вместимостью 60 мл с красной крышкой* и доведите до метки водой из промывалки (раствор **D**). Повторите колебательную реакцию, как описано выше, используя 1.0 мл раствора **D**.

Запишите в таблицу время перехода окраски из *красной* в *синюю* (аналогично п. 3а) с раствором **D**.

Рассчитайте концентрации растворов **B**, **C** и **D** в колбах вместимостью 25 мл, исходя из концентрации сульфата ванадила, которую Вы установили титриметрически, и занесите их в таблицу.

По данным таблицы постройте зависимость зафиксированного Вами времени перехода окраски от концентрации сульфата ванадила в мерной колбе (воспользуйтесь разлинованным листом ответов).

3e. Проведите реакцию, как описано в п. 3а, с раствором сульфата ванадила *из флакона вместимостью 20 мл с белой крышкой* (раствор **X**). В реакцию вводите 1.0 мл выданного Вам раствора **X**. (Раствор **X** не разбавляйте).

Запишите в таблицу время перехода окраски из *красной* в *синюю* (аналогично п. 3а) с раствором **X**.

Определите концентрацию сульфата ванадила в растворе **X**, воспользовавшись полученной зависимостью.

4. Ответьте на дополнительные вопросы в Листе ответов.

Страна
Фамилия, имя

Номер участника

ЛИСТЫ ОТВЕТОВ

1. Расчет концентрации $K_4Fe(CN)_6$

$c(K_4Fe(CN)_6) =$	(моль/л)
--------------------	----------

Определение концентрации $KMnO_4$.

Показания бюретки, мл		Объем, пошедший на титрование, мл
V_1	V_2	$V(KMnO_4)$

Принятый Вами объем титранта $V(KMnO_4) =$ _____ мл.

Уравнение реакции, протекающей при стандартизации:	
Расчет:	
$c(KMnO_4) =$	(моль/л)

2. Определение концентрации $VOSO_4$.

Показания бюретки, мл		Объем, пошедший на титрование, мл
V_1	V_2	$V(KMnO_4)$

Принятый Вами объем титранта $V(KMnO_4) =$ _____ мл.

Уравнение реакции, протекающей при титровании:	
Расчет:	
$c(VOSO_4) =$	(моль/л)

3. Проведение колебательной реакции Белоусова–Жаботинского.

Колебательный режим (п. 3а) установился через _____ с.

Наблюдали в п. 3а _____ колебаний в течении 5 минут.

Раствор	c(VOSO ₄), М	Время перехода окраски t, с					Принятое Вами значение t, с
A							
B							
C							
D							

Расчет концентраций растворов.

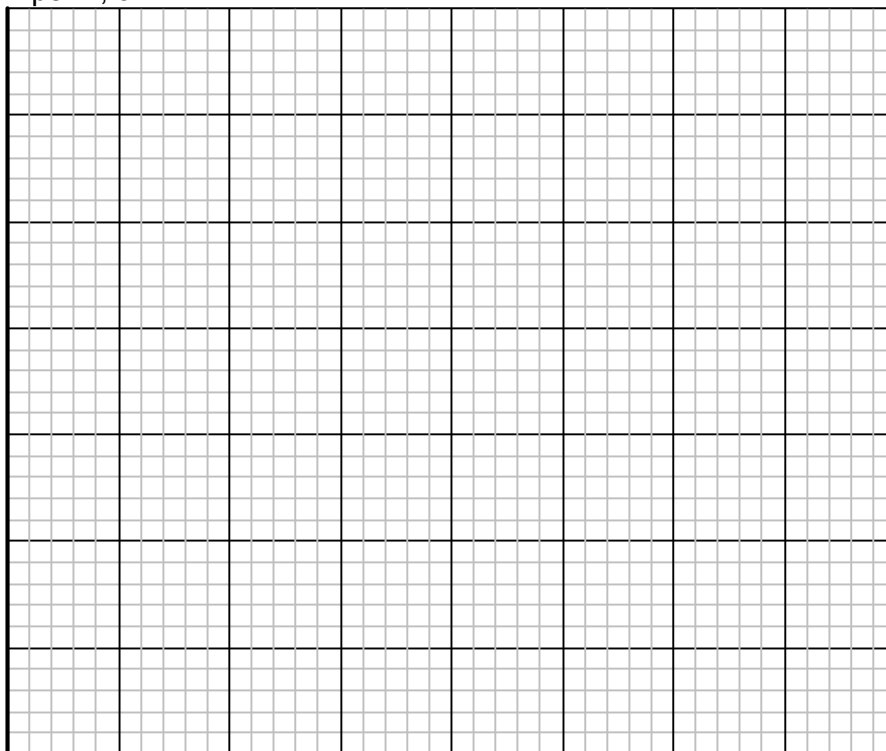
Раствор **B**:

Раствор **C**:

Раствор **D**:

График зависимости времени перехода окраски от концентрации VOSO₄.

Время, с



c(VSO₄), М

Время перехода окраски с раствором **X** _____ с.

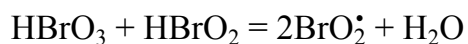
Найденная концентрация в растворе **X** c(VOSO₄) = _____ (моль/л).

4. Дополнительные вопросы.

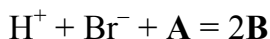
а. Раствор перманганата калия неустойчив, что приводит к необходимости установления его точной концентрации титриметрическим методом (стандартизации). Чем вызвана неустойчивость этого раствора? Запишите уравнение соответствующей реакции. Подчеркните катализатор процесса.

б. Упрощенная схема колебательной реакции Белоусова-Жаботинского включает следующие стадии:

- Разветвленная цепная реакция окислителя с автокатализатором HBrO_2 , в результате которой обеспечивается окисление катализатора:



- Ингибирование окисления в результате быстрой реакции, обрывающей разветвленную цепь:



- Бромирование восстановителя:



- Восстановление окисленной формы катализатора и одновременное образование ингибитора – Br^-



Определите соединения А, В, С и D.

А –

В –

С –

D –

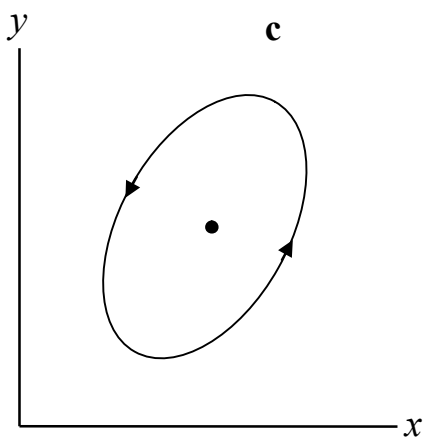
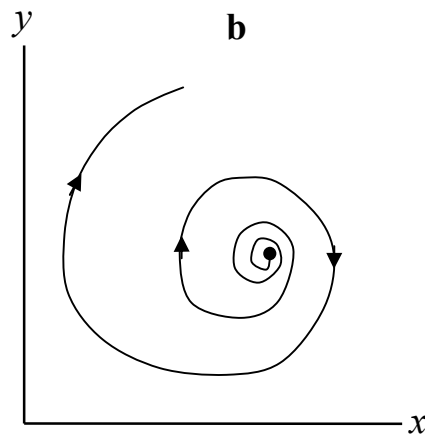
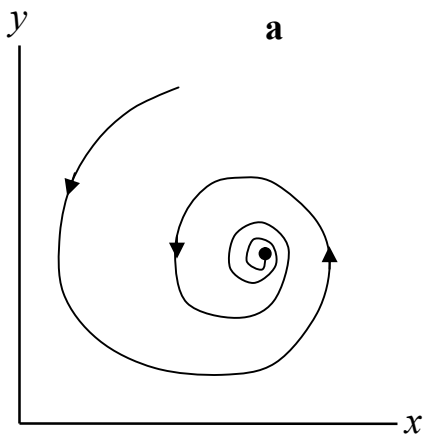
с. Метод анализа, который Вы использовали для определения концентрации катализатора (соединение ванадия), относится к кинетическим. Кинетическими методами можно определять концентрации не только самого катализатора, но и компонентов, так или иначе влияющих на состояние катализатора. Например, реакцию церия(IV) с арсенит-ионом катализирует иодид-ион. Используя эту реакцию, можно определять малые количества кадмия в водном растворе.

1) Запишите уравнение реакции церия(IV) с арсенитом.

2) Предложите схему катализа.

3) Запишите уравнение реакции с участием ионов кадмия, позволяющей проводить его определение.

d. Ниже представлены так называемые фазовые портреты многокомпонентных реакций. На осях отложены отклонения концентраций компонентов системы X и Y от их стационарных значений. Стрелками показаны направления изменения отклонений во времени. Жирные кружочки – стационарные точки.



1) Какой из фазовых портретов (**a**, **b**, **c**) соответствует незатухающей колебательной реакции? _____

2) Какие фазовые портреты изображают устойчивые системы? _____

3) В колебательных реакциях вклад реакции в энтропию реакционной системы периодически меняет знак, поэтому на определенных этапах он становится отрицательным. Отметьте галочкой правильное утверждение:

Происходит периодическое нарушение 2-го закона термодинамики, что возможно, так как система неравновесная.

Компенсация энтропии осуществляется за счет окружающей среды.