**49 Международная олимпиада школьников по химии**

**Отборочная олимпиада**

**Практический тур**

**Москва, 19 июня 2017 г.**

### Общие замечания

1. При работе в химической лаборатории следуйте Правилам безопасности, принятым на Международной химической олимпиаде.
2. В течение всего практического тура Вы должны носить лабораторный халат и защитные (или свои корректирующие) очки.
3. Осторожно обращайтесь с растворами кислот и щелочей!
4. Набирайте растворы в пипетки только с помощью пипетатора. Запрещается набирать жидкость в пипетки ртом.
5. 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 растворы на их ополаскивание**.
7. Отработанные растворы сливайте в раковины (большие или малые).
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.
10. Записывайте ответы только в специально отведенных для этого местах комплекта. Ответы, записанные в других местах оцениваться не будут.
11. Вы можете использовать оборотную сторону листов задания в качестве черновика.
12. Общая продолжительность экспериментального тура составляет 5 ч. После того, как прозвучит команда СТОП, Вы должны немедленно прекратить работу и сдать Листы ответов и продукты синтезов.

**Реактивы**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Реагент | Кол-во | Емкость |
| **На каждого участника** |
| **Задача 1** |
| Тетрагидрат гептамолибдата аммония | 10 г | Пакет |
| Дистиллированная вода | -  | Промывалка\* |
| Перманганат калия | 1 г | Пакет |
| **Задача 2** |
| Образец (навеска смеси глюкозы и аскорбиновой кислоты) | Требуется определить | Бюкс с крышкой с номером участника |
| Стандартный раствор йода (~0.0250 M раствор, 1.8% KI, точная концентрация указана на этикетке) | 150 мл | Бутыль 250 мл, темное стекло |
| Стандартный раствор аскорбиновой кислоты, 0.01 М | 60 мл | Склянка 80 мл, светлое стекло |
| Стандартный раствор тиосульфата натрия, 0.0100 M | 150 мл | Бутыль 250 мл, светлое стекло |
| Соляная кислота, 1M | 100 мл | Пластиковая баночка с крышкой, 100 мл |
| Раствор гидроксида натрия, 0.1М | 150мл | Пластиковая баночка с крышкой, 250 мл |
| Крахмал (0.5-1%) | 10 мл  | Капельница, 30 мл |
| **Задача 3** |
| Циклогексанон | 3 г | Колба с притертой крышкой |
| Ацетат натрия | 3 г | Бюкс |
| Гидроскиламингидрохлорид | 3.2 г | Бюкс |
| Вода | 36 мл | Промывалка |
| **Реактивы общего пользования** |
| **Задача 1** |
| Серная кислота, 20 % раствор | - | Банка с воронкой |
| Пероксид водорода, 3 % раствор | - | Банка с воронкой |
| Пероксид водорода, 30 % раствор | - | Банка с воронкой |
| Соляная кислота, 20% раствор | - | Банка с воронкой |
| Гидроксид натрия, 20% раствор | - | Банка с воронкой |
|  |  |  |

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

**Оборудование и посуда**

|  |  |
| --- | --- |
| Наименование | Кол--во |
| **Задача 1** |
| Стакан 250-500 мл | 1 |
| Стакан 100-200 мл | 1 |
| Мерный цилиндр на 50 или 100 мл | 1 |
| Стеклянная палочка | 1 |
| Часовое стекло | 1 |
| Воронка со стеклянным фильтрующим дном | 1 |
| Индикаторная бумага | - |
| Пробирки | 2 |
| Штатив с лапкой | 1 |
| **Задача 2** |
| Штатив с держателем для бюретки | 1 |
| Стакан, 50-100 мл (под бюретки) | 2 |
| Цилиндр, 10 мл (для 1М HCl) | 1 |
| Цилиндр, 100 мл (для NaOH), общий с Задачей 1 | 1 |
| Пипетка Мора, 10 мл | 1 |
| Бюретка, 25 мл (для KI и Na2S2O3) | 2 |
| Стеклянная воронка (для бюреток и сыпучего образца) | 3 |
| Колба Эрленмейера (коническая плоскодонная), 100-150 мл | 4 |
| Мерная колба с резиновой пробкой, 100 мл | 1 |
| Пипетатор поршневой | 1 |
| **Задача 3** |
| Трёхгорлая колба 100 мл | 1 |
| Обратный холодильник | 1 |
| Стакан 100 мл | 1 |
| Шпатель | 1 |
| Воронка для фильтрования | 1 |
| **Для нескольких задач** |
| Промывалка с дистиллированной водой | 1 |
| Капельная воронка | 1 |
| Магнитная мешалка с термонагревом | 1 |
| Якорек для магнитной мешалки | 1 |
| Прибор для фильтрования под вакуумом | 1 |
| Термометр | 1 |
| Баня со льдом | 1 |
| Перчатки (на столе общего пользования, выберите Ваш размер) | - |
| Бумажные полотенца (на столе общего пользования) | - |

**Задача 1. Синтез молибдоманганата аммония (NH4)6(MnMo9O32)⋅6H2O (13 баллов).**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Вопрос | 1.1. | 1.2. | 1.3. | 1.4. | Всего |
| Техн. баллы | 70 | 5 | 5 | 20 | 100 |

Приготовьте в стакане на 200-250 мл при слабом нагревании раствор 10 г тетрагидрата гептамолибдата аммония в 100 мл воды. Полученный раствор охладите до комнатной температуры. Установите стакан на магнитной мешалке, укрепите над ним в лапке штатива капельную воронку, заполненную 20%-ной серной кислотой.

При непрерывном перемешивании добавляйте по каплям кислоту из капельной воронки в раствор гептамолибдата аммония, пока pH не понизится до 3–3.5. Затем прилейте в стакан свежеприготовленный раствор 1 г перманганата калия в 70 мл воды.

Установите над стаканом с раствором капельную воронку с 20 мл свежеприготовленного 3%-ного раствора пероксида водорода и 1 мл 30%-ного раствора пероксида водорода. Нагрейте раствор в стакане при непрерывном перемешивании до 70–80°С (на магнитной мешалке). По каплям (~ одна капля за 5 сек) прибавляйте из капельной воронки раствор пероксида водорода до перехода фиолетовой окраски раствора в оранжевую. Если перехода цвета раствора в оранжевый не наблюдается, добавьте еще несколько миллилитров пероксида водорода медленно по каплям. Закройте стакан часовым стеклом и оставьте охлаждаться.

Выпавшие оранжево-красные кристаллы отфильтруйте под пониженным давлением на воронке со стеклянным фильтрующим дном, промойте на фильтре небольшим количеством воды, охлажденной в бане со льдом, затем высушите на фильтровальной бумаге.

* 1. Взвесьте продукт и рассчитайте его выход

|  |
| --- |
| Масса продукта: \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ гРасчеты Выход \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ % |

* 1. Рассчитайте степень окисления марганца в полученном соединении.

|  |
| --- |
| РасчетыСтепень окисления \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ |

* 1. Приведите пример другого соединения марганца с такой же степенью окисления

|  |
| --- |
|  |

Возьмите небольшое количество полученного кристаллического вещества и растворите в воде. Полученный раствор разделите на две равные части (две пробирки), к первой прилейте раствор соляной кислоты до рН 0, а ко второй – раствор щелочи до рН 14.

* 1. Запишите Ваши наблюдения. Объясните наблюдаемые явления и напишите соответствующие уравнения реакций.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Кислота | Наблюдения |  |
| Объяснение |  |
| Реакция(и) |  |
| Щелочь | Наблюдения |  |
| Объяснение |  |
| Реакция(и) |  |

**Задача 2. Определение аскорбиновой кислоты и глюкозы в смеси титриметрическим методом (15 баллов).**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Вопрос | 2.1. | 2.2. | 2.3. | 2.4. | 2.5. | 2.6. | 2.7. | 2.8. | 2.9. | Всего |
| Техн. баллы | 10 | 25 | 25 | 3 | 3 | 2 | 2 | 10 | 20 | 100 |

Определение аскорбиновой кислоты в присутствии глюкозы проводят путем прямого титрования йодом с использованием крахмала в качестве индикатора. Концентрацию глюкозы находят по результатам определения суммы глюкозы и аскорбиновой кислоты методом обратного йодометрического титрования

**Методика**

Выданный образец в бюксе количественно переносят в мерную колбу на 100 мл, растворяя в дистиллированной воде (из промывалки). Полученный раствор доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают содержимое колбы.

**Внимание: пункты А, Б и В выполняют в произвольном порядке, однако определение глюкозы (пункт В) следует проводить не ранее, чем через 20 минут после приготовления раствора.**

**А. Определение концентрации аскорбиновой кислоты иодиметрическим методом (прямое титрование)**.

Бюретку заполните раствором йода. Аликвотную часть анализируемого раствора 10.00 мл пипеткой Мора перенесите в коническую колбу для титрования, добавьте 10 мл дистиллированной воды, 5 мл 1 М раствора НСl и 3-5 капель крахмала. Титрование раствором йода ведите при перемешивании до появления устойчивой сине-фиолетовой окраски, не исчезающей в течение ~15-20 с.

2.1. Запишите объемы раствора йода, израсходованного на титрование аскорбиновой кислоты.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Номер титрования | Vнач, мл | Vконеч, мл | V1, мл |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| Принятый Вами результат, мл: |  |

**Б. Определение стехиометрии реакции аскорбиновой кислоты с йодом в щелочной среде путем обратного титрования.**

В коническую колбу для титрования с помощью пипетки введите 10.00 мл 0.01 М стандартного раствора аскорбиновой кислоты, добавьте из бюретки 9 мл стандартного раствора йода и с помощью мерного цилиндра при взбалтывании добавьте 15 мл 0.1 М раствора NaOH. Дайте раствору постоять 10 мин для полного окисления. Заполните вторую бюретку стандартным раствором тиосульфата натрия. Затем с помощью цилиндра добавьте к обесцвеченному раствору в колбе 10 мл 1 М HCl и оттитруйте избыток иода стандартным раствором тиосульфата до бледно-желтой окраски, после чего добавьте 3-5 капель 1%-го раствора крахмала и продолжайте титрование при взбалтывании до исчезновения синей окраски.

2.2. Запишите объемы раствора тиосульфата, израсходованного на титрование стандартного раствора аскорбиновой кислоты:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Номер титрования | Vнач, мл | Vконеч, мл | V2, мл |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| Принятый Вами результат, мл: |  |

**В. Определение суммарного содержания аскорбиновой кислоты и глюкозы иодометрическим методом (обратное титрование)**.

В коническую колбу для титрования с помощью пипетки введите 10.00 мл анализируемого раствора, добавьте из бюретки 12.0 мл стандартного раствора йода и с помощью мерного цилиндра при взбалтывании добавьте 15 мл 0.1 М раствора NaOH. Дайте раствору постоять 10 мин для полного окисления глюкозы (дождитесь обесцвечивания раствора). Затем с помощью цилиндра добавьте 5 мл 1М HCl и оттитруйте избыток иода стандартным раствором тиосульфата до бледно-желтой окраски, после чего добавьте 3-5 капель 1%-го раствора крахмала и продолжайте титрование при взбалтывании до исчезновения синей окраски.

2.3. Запишите объемы раствора тиосульфата, израсходованного на титрование смеси:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Номер титрования | Vнач, мл | Vконеч, мл | V3, мл |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| Принятый Вами результат, мл: |  |

2.4. Запишите уравнение реакции окисления глюкозы йодом.

|  |
| --- |
|  |

2.5. Запишите уравнение реакции иода со щелочью.

|  |
| --- |
|  |

2.6. Запишите уравнение реакции иода с тиосульфатом.

|  |
| --- |
|  |

2.7. Рассчитайте количество аскорбиновой кислоты в образце (мг, в колбе на 100 мл)

|  |
| --- |
| РасчетКоличество аскорбиновой кислоты в образце \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ мг. |

2.8. Рассчитайте соотношение аскорбиновой кислоты к йоду при обратном титровании в щелочной среде:

|  |
| --- |
| РасчетСоотношение аскорбиновой кислоты к йоду \_\_\_\_ : \_\_\_\_ |

2.9. Рассчитайте количество глюкозы (мг, в колбе на 100 мл)

|  |
| --- |
| РасчетКоличество глюкозы в образце \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ мг. |

**Задача 3. Синтез оксима циклогексанона (13 баллов).**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Вопрос | 3.1. | 3.2. | 3.3. | 3.4. | 3.5. | 3.6. | Всего |
| Техн. баллы | 40 | 40 | 5 | 5 | 5 | 5 | 100 |

**Методика**

Закрепите трёхгорлую круглодонную колбу ёмкостью 100 мл с якорьком над магнитной мешалкой, снабдите обратным холодильником и капельной воронкой, помести в колбу 16 мл воды, 3.2 г гидрохлорида гидроксиламина и 3 г ацетата натрия. При энергичном перемешивании нагрейте содержимое колбы до 60 оС и медленно в течение 10 минут по каплям прибавляйте циклогексанон. Реакционную смесь перемешивайте в течение 30 минут при 60 оС, затем перелейте в стакан и охладите до 5 оС. Выпавшие кристаллы отфильтруйте, промойте ледяной водой (2 раза по 10 мл) и отожмите на фильтре.

3.1. Рассчитайте выход:

|  |
| --- |
| Масса продукта: \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ гРасчеты Выход \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ % |

3.2. Определите температуру плавления продукта.

|  |
| --- |
| Температура плавления \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ оС |

3.3. Напишите схему протекающей реакции с подробным механизмом.

|  |
| --- |
|  |

3.4. Можно ли вместо гидрохлорида гидроксиламина взять свободный гидроксиламин?

Да 🞎 Нет 🞎

* 1. Укажите примерный сдвиг самого кислого протона синтезированного Вами соединения в спектре ПМР?

|  |
| --- |
| Сдвиг \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ |

* 1. Какова роль ацетата натрия?

|  |
| --- |
|  |