

LXXIII Московская олимпиада школьников по химии
Экспериментальный тур **2017 год**

11 класс
Вариант 1

Изучение равновесия в растворе электролитов

Цель работы: 1) ознакомление с одним из методов изучения химического равновесия на примере реакций диссоциации уксусной (этановой) и трихлоруксусной (трихлорэтановой) кислот, 2) овладение способами расчета константы и степени диссоциации по экспериментальным данным.

Приборы и оборудование. рН-метр, мерные колбы вместимостью 50 мл, бюретки, капельная пипетка, промывалка.

Реактивы: растворы уксусной кислоты и трихлоруксусной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л, дистиллированная вода.

Необходимо измерить значения рН в растворах уксусной кислоты и трихлоруксусной кислоты с различными концентрациями и произвести расчеты значений констант и степеней диссоциации. Исходными растворами являются растворы уксусной и трихлоруксусной кислот с концентрациями 0,1 моль/л. В мерных колбах (рис. 1) вместимостью 50 мл приготовьте растворы уксусной кислоты с концентрациями 0,01 и 0,001 моль/л. Для этого прилейте с помощью бюретки (рис. 2) рассчитанные объемы 0,1М раствора уксусной кислоты в мерные колбы, доведите объем раствора до метки дистиллированной водой, закройте колбы пробкой и тщательно перемешайте растворы.

Те же операции выполните для растворов трихлоруксусной кислоты.

Перелейте растворы с концентрациями 0,1, 0,01 и 0,001 моль/л в сухие стеклянные стаканчики и приступайте к измерению рН с помощью рН-метра, начиная с более разбавленного раствора.

Для этого погрузите электрод в контрольный раствор и нажмите на клавишу «Изм». Через 30 секунд запишите установившееся на дисплее прибора значение рН. Нажмите на клавишу «Отм», достаньте электрод из раствора и промойте его дистиллированной водой из промывалки. После этого можно приступать к измерению рН в следующем растворе или опустить электрод в дистиллированную воду, если измерения завершены.

По измеренным значениям рН рассчитайте равновесные концентрации катионов водорода, степени и константы диссоциации. Занесите результаты измерений и расчетов в табл. 1.

Таблица 1

Исходные данные, результаты измерений и расчетов равновесия в растворах уксусной и хлоруксусной кислот

№ раствора	Формула растворенного вещества и концентрация раствора, моль/л	рН приготовленного раствора	Рассчитанные значения		
			[H ⁺], моль/л	α, %	K _{кисл}

Пример расчета. Допустим, что измеренное значение рН первого раствора оказалось равным 2,87, тогда концентрация катионов водорода $[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-2,87} = 10^{-3} \cdot 10^{0,13} = 1,48 \cdot 10^{-3}$ моль/л
 Расчет константы диссоциации:

$$K(CH_3COOH) = \frac{[H^+]^2}{[CH_3COOH]} = \frac{(1,48 \cdot 10^{-3})^2}{10^{-1}} = 2,19 \cdot 10^{-5},$$

где $[CH_3COOH]$ – концентрация уксусной кислоты.

Расчет степени диссоциации:

$$\alpha = \frac{[H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{1,48 \cdot 10^{-3}}{10^{-1}} = 1,48 \cdot 10^{-2} \cdot 100\% = 1,48\%$$

Произведите так же расчеты концентрации ионов водорода, константы и степени диссоциации для второго и третьего растворов с концентрациями CH_3COOH 0,01 и 0,001 моль/л, а также для трех растворов трихлоруксусной кислоты. Результаты расчетов внесите в таблицу.

Задание. 1. Сделайте выводы об изменении степени диссоциации в зависимости от концентрации раствора.

2. Сравните рассчитанное Вами на основании экспериментальных данных значение константы диссоциации для растворов с разной концентрацией кислот. Изменяется ли значение $K_{кисл}$ с изменением концентрации кислоты?

3. Запишите выражение константы равновесия диссоциации уксусной кислоты, исходя из закона действующих масс для химического равновесия.

4. Объясните различие констант диссоциации уксусной и трихлоруксусной кислот на основании электронных эффектов.

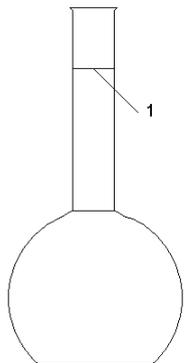


Рис. 1. Мерная колба:

1 – кольцевая метка



Рис. 2. Бюретка

Рекомендации к решению

1. Рекомендации по решению подробно описаны в задании, которое получают участники олимпиады, где подробно описаны экспериментальная расчетная части работы и приведен пример расчета.

2. Пример расчета. Допустим, что измеренное значение рН первого раствора оказалось равным 2,87, тогда концентрация катионов водорода $[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-2,87} = 10^{-3} \cdot 10^{0,13} = 1,48 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Расчет константы диссоциации:

$$K(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(1,48 \cdot 10^{-3})^2}{10^{-1}} = 2,19 \cdot 10^{-5},$$

где $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ – концентрация уксусной кислоты.

Расчет степени диссоциации:

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{1,48 \cdot 10^{-3}}{10^{-1}} = 1,48 \cdot 10^{-2} \cdot 100\% = 1,48\%$$

3. Ответы на вопросы в конце задания:

1. Степень диссоциации уменьшается при увеличении концентрации раствора.
2. Константа диссоциации кислоты при изменении концентрации не изменяется.

$$3. K = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COOH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

4. Строение радикала влияет на кислотные свойства карбоновых кислот. Электроноакцепторные заместители усиливают кислотность (константу диссоциации), а электронодонорные – снижают. Хлор – электроноакцепторный заместитель, поэтому три атома хлора в молекуле трихлоруксусной кислоты существенно увеличивают константу диссоциации этой кислоты по сравнению с уксусной кислотой.

Рекомендации по оцениванию 11 класс

1. Максимальная оценка за экспериментальную часть работы – 10 баллов.
2. Результаты эксперимента находят свое отражение в таблице для оформления результатов, которая дается в задании и облегчает работу как участникам олимпиады, так и ее организаторам.

Рекомендации к оцениванию

Пользование химической посудой и приборами – максимум 2 балла (оценивается преподавателем во время работы).

Умение производить химические расчеты – максимум 3 балла, если в расчетах нет ошибок, 2 балла – при наличии 1-2 погрешностей, не приводящих к искажению результатов эксперимента, 1 балл при существенных погрешностях.

Правильные ответы на вопросы, приведенные в конце задания – максимум 4 балла (каждый правильный ответ – 1 балл).

По результатам собеседования преподаватель может добавить 1 балл.

3. При оценивании реферата отдельно рассматриваются:

содержание реферата (максимальная оценка – 2 балла, оценка снижается при наличии ошибок или недостаточно полном раскрытии темы),

оформление реферата: последовательность изложения, отвечающая теме реферата, наличие заголовков разделов, оглавления, нумерации страниц (максимальная оценка – 2 балла),

список литературы (максимальная оценка – 1 балл).

Максимальная оценка за реферат – 5 баллов.

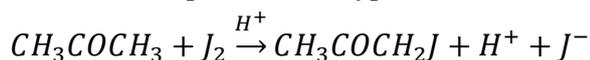
Итого: 15 баллов

11-й класс

Задание. Определить константу скорости реакции йодирования ацетона при заданной температуре методом отбора проб (титрованием).

Теоретические основы работы

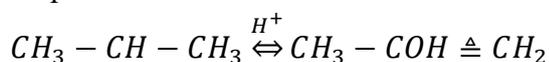
Реакция йодирования ацетона протекает по уравнению:



В отсутствие катализатора процесс протекает очень медленно. Наличие ионов водорода ускоряет процесс. Реакция протекает автокаталитически, так как ускоряется одним из продуктов (ионами водорода).

Йодирование ацетона протекает в две стадии:

- 1) обратимая реакция енолизации ацетона



- 2) взаимодействие йода с енольной формой



Первая стадия протекает медленно, вторая – быстро. Общая скорость реакции определяется стадией енолизации ацетона, поэтому концентрация йода не влияет на скорость реакции, но она зависит от концентрации ацетона и ионов водорода.

Таким образом, йодирование ацетона протекает в соответствии с кинетическим уравнением автокаталитической реакции 2-го порядка, которое записывается в следующем виде:

$$k = \frac{1}{\tau (c_{0,ac} + c_{0,H^+})} \ln \frac{c_{0,ac}(c_{0,H^+} + c_x)}{c_{0,H^+}(c_{0,ac} - c_x)}$$

где $c_{0,ac}$ – начальная концентрация ацетона;

c_{0,H^+} – начальная концентрация кислоты;

c_x – концентрация ацетона, подвергшегося превращению за время τ ;

τ – время от начала реакции до данного измерения.

Ход реакции контролируется по анализу проб, периодически отбираемых из реакционной смеси.

Реактивы: 0,1 М J_2 в 4%-ном растворе KJ , 1 М HCl , 1М раствор ацетона, 0,1 М $NaHCO_3$, 0,01 М $Na_2S_2O_3$, крахмал.

Оборудование: колба мерная на 250 мл, колба для титрования на 100 или 200 мл, цилиндр мерный на 25 мл, пипетка на 25 мл, груша резиновая, бюретка на 25мл, воронка для заполнения бюретки.

Последовательность выполнения работы

В мерную колбу на 250 мл налить 25 мл 0,1 М раствора йода в 4%-ном растворе KJ , добавить заданный объём 1М соляной кислоты и долить водой, чтобы до метки

оставалось 25–30 мл. Колбу погрузить в воду термостата, куда поместить также колбу с дистиллированной водой.

Колбы в термостате выдержать 10 – 15 мин., затем в колбу с реакционной смесью влить 25 мл 1М раствора ацетона, после чего объём раствора в ней довести до метки дистиллированной водой, выдержанной в термостате, тщательно взболтать и поместить обратно в термостат.

Момент вливания ацетона отметить по часам (время начала реакции $\tau = 0$).

Первую пробу отобрать пипеткой (25 мл) через 5 минут после начала реакции.

Отобранную пробу вылить в колбу для титрования, содержащую 25–30 мл 0,1 М раствора $NaHCO_3$.

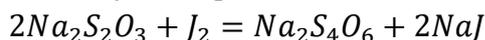
Содержание йода во взятой пробе определить титрованием 0,01 Н раствором $Na_2S_2O_3$.

К анализируемой пробе по каплям из бюретки добавлять раствор $Na_2S_2O_3$ до изменения окраски раствора из красно-бурой в светло-желтую. После чего к раствору добавить несколько капель раствора крахмала (раствор приобретает синий цвет) и продолжить титрование до полного обесцвечивания.

Всего отобрать 4 пробы через каждые 10 минут.

Во время отбора проб колбу из термостата не вынимают. После каждого отбора пробы колбу с реакционной смесью закрывают пробкой во избежание улетучивания ацетона.

При титровании протекает следующая реакция:



Концентрация ацетона, вступившего в реакцию, определяется по уравнению:

$$c_x = \frac{v_0 - v_\tau}{25} \cdot \frac{N_{Na_2S_2O_3}}{2}$$

где v_τ – объём 0,01 н. $Na_2S_2O_3$, израсходованный на титрование данной пробы, мл;

v_0 – объём 0,01 н. $Na_2S_2O_3$, который должен был быть израсходован на титрование в момент начала реакции, мл;

$N_{Na_2S_2O_3}$ – нормальность раствора тиосульфата натрия.

Значение v_0 практически определить не удастся, так как от момента вливания ацетона до момента отбора первой пробы протекает значительное время.

Для нахождения v_0 построить график в координатах $v - \tau$ и экстраполяцией полученной прямой до $\tau = 0$ по отсекаемому на оси ординат отрезку определить v_0 .

Результаты измерений и расчёта представить в виде таблицы.

Температура опыта

№	Время от начала реакции τ , мин	Объём $Na_2S_2O_3$, v_τ , мл	$c_{0,ac}$, моль/л	c_{0,H^+} , моль/л	c_x , моль/л	Константа скорости k , $\frac{л}{моль \cdot мин}$

Рекомендации к оцениванию:

- Правильное выполнение работы – 5б.
- Расчеты 5б.
- Реферат 5 б.

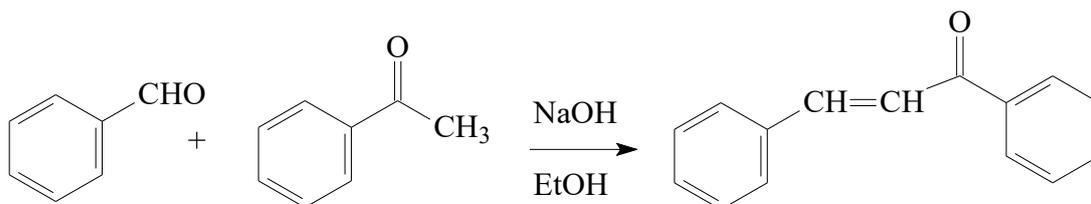
Итого: 15 баллов

11-й класс

Задание. Провести синтез органического вещества. Определить выход.

Методики:

Халкон ((2*E*,*Z*)-1,3-дифенил-2-пропен-1-он)



В стакане емкостью 250 мл, охлаждаемом снаружи льдом, снабженном мешалкой и термометром, готовят раствор 2.18 г NaOH в 19.6 мл воды. Затем прибавляют 12.3 мл 96 % спирта, охлаждают, и при температуре +10°C добавляют 5.2 г ацетофенона. Понижают температуру до +5°C и вносят в один прием 5 г бензальдегида. Во время реакции необходимо энергичное перемешивание. Температуру следует поддерживать в интервале 15-30°C, иначе снижается выход. Через 2 часа смесь сильно охлаждают, фильтруют холодной, осадок промывают 3 мл холодного (0°C) этанола. Остаток сушат на воздухе и перекристаллизовывают из этанола (4 г спирта на 1 г халкона).

Выход ~90 %. Температура плавления - 55-57°C.

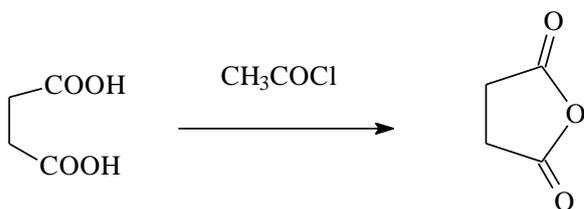
Оксим циклогексанона



В 3-х горлую круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и термометром, помещают 5,2 г (0,075 моль) гидрохлорида гидроксилamina и 4,9 г (0,06 моль) ацетата натрия в 30 мл воды. Реакционную смесь нагревают до 60°C. При перемешивании (магнитная мешалка!) прибавляют 4,9 г (0,05 моль, 5 мл) циклогексанона. После прибавления всего циклогексанона реакционную смесь перемешивают еще 30 минут при этой температуре. Реакционную смесь охлаждают до 0°C (лед с водой) и отфильтровывают выпавшие кристаллы оксима на стеклянном фильтре. Сырой оксим циклогексанона

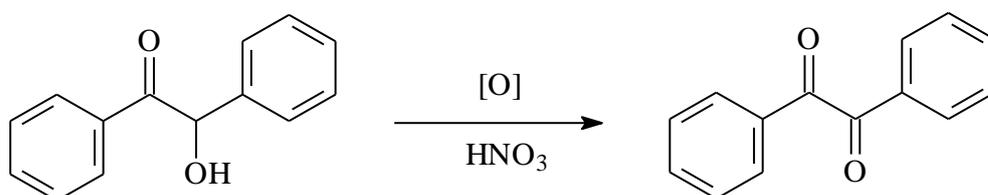
перекристаллизовывают из смеси этанол-вода (1:1) и сушат в эксикаторе, т.пл. 90°C. Выход 4 г. (70% от теоретического).

Ангидрид янтарной кислоты



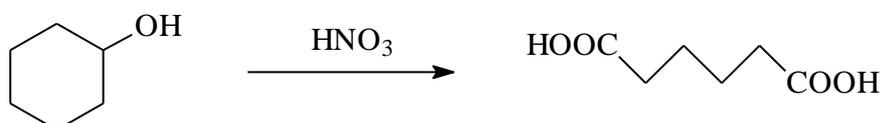
В одностороннюю круглодонную колбу емкостью 100 мл помещают 6 г янтарной кислоты и 12 мл хлористого ацетила. Реакционную смесь нагревают на водяной бане до полного растворения кислоты (примерно один час). Колбу охлаждают в бане со льдом, осадок ангидрида янтарной кислоты отфильтровывают на стеклянном фильтре, промывают сухим эфиром (два раза по 5мл) и высушивают в эксикаторе. Получают 4,5 г (93% от теоретического) ангидрида янтарной кислоты в виде блестящих игл, т.пл. 118-119°C.

Бензил



В круглодонной колбе емкостью 100мл смешивают 20 мл уксусной кислоты и 10 мл конц. азотной кислоты (уд.вес 1.40). К смеси добавляют 4,5 г бензоина, присоединяют к колбе обратный холодильник и кипятят 2 часа на водяной бане. В процессе окисления происходит выделение окислов азота, поэтому работа производится в вытяжном шкафу. Когда реакционная смесь охладится до комнатной температуры, ее выливают при перемешивании в стакан с 75 мл воды и помещают последний в ледяную баню. Выпавшие бледно-желтые кристаллы бензила отсасывают и перекристаллизовывают из этилового спирта. Выход 4,2 г (94% от теоретического), т.пл.92°C.

Адипиновая кислота (гександиовая кислота)



В круглодонную колбу емкостью 50 мл, снабженную двурогим фюрштоссом, обратным холодильником и капельной воронкой помещают 14 г азотной кислоты (удельный вес 1,42). Азотную кислоту нагревают до кипения (примечание) и при постоянном кипячении прибавляют по каплям 2,5 г (d 0,93) циклогексанола со скоростью 8-10 капель в минуту. Вначале реакция протекает очень бурно, поэтому циклогексанол следует прибавлять осторожно! После прибавления всего циклогексанола реакционную смесь кипятят еще 10-15 минут, выливают в стакан, охлаждают льдом и отфильтровывают выпавшую адипиновую кислоту. Хорошо отжимают ее на фильтре и промывают 10 мл эфира. Сушат на воздухе. Выход 1,5 г. (41% от теоретического). Сырую адипиновую кислоту перекристаллизовывают из воды, т.пл. 153⁰С.

Примечание: Азотная кислота должна быть нагрета до кипения для того, чтобы окисление началось с момента попадания первых капель циклогексанола в кислоту.

Рекомендации по оцениванию.

Реферат

Оформление работы	
Реферат в печатном виде	1
Формулы набраны в графическом редакторе	0,25
Структура работы: Введение, литературный обзор, заключение, список литературы	0,25
Кол-во страниц не меньше 10-15	0,5
Содержание работы	
обсуждение химических свойств в зависимости от строения	0,5
способы получения (4-5 примеров)	0,5
основные реакции (4-5 реакций)	1
Литературные ссылки	
Сквозная нумерация	0,25
Ссылки на книги и журналы	0,5
Кол-во ссылок не менее 10	0,25
	5

Собеседование по эксперименту

Пять вопросов по 1 баллу каждый, всего 5 баллов.

Выполнение синтеза

Выход продукта	> 70 % (5 баллов), 50 - 70 % (4 балла), 30 - 50 % (3 балла), 10 - 30 % (2 балла), 1 - 10 % (1 балл)
Аккуратность в работе: Если что-то разбил, разлил	из оценки вычитается 1 балл
Если продукт имеет стойкий запах уксусной кислоты	из оценки вычитается 0,5 балла

Итого: 15 баллов

10-11 классы

Задание: определить массу карбоната натрия в исследуемом растворе методом нейтрализации.

Методика:

1. Анализируемый раствор №___ количественно перенести в мерную колбу на 100 мл, довести объём раствора до отметки, добавляя дистиллированную воду. Приготовленный раствор перелить в химический стакан, перемешать стеклянной палочкой.
2. В коническую колбу мерной пипеткой отмерить 10 мл приготовленного раствора соды, прибавить 1-2 капли индикатора метилоранж.
3. Бюретку заполнить титрантом – раствором HCl с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л.
4. Протитровать раствор соды в конической колбе соляной кислотой (при постоянном перемешивании) до изменения окраски титруемого раствора от жёлтой до оранжево-розовой от одной только лишней капли титранта. Результат титрования занести в протокол исследования: $V_{\text{HCl}} = \dots$ мл.
5. Титрование повторить ещё минимум два раза до получения трёх близких результатов, различающихся не более, чем на 0,2 мл. Каждое титрование должно начинаться от нулевой отметки на бюретке.
6. Рассчитать среднее арифметическое значение объёма соляной кислоты, идущее на титрование 10 мл раствора соды $\bar{V}(\text{HCl})$.
7. По результатам титрования рассчитать массу соды в анализируемом растворе:

$$n\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right) = n\left(\frac{1}{2}\text{HCl}\right)$$

$$c\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right) \cdot V(\text{Na}_2\text{CO}_3) = c(\text{HCl}) \cdot \bar{V}(\text{HCl})$$

$$c\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right) =$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = c\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right) \cdot M\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right) \cdot V_{\text{мерной колбы}} = \dots \dots (\text{г})$$

Вывод: в анализируемом растворе №___ содержалось г карбоната натрия.

Рекомендации к оцениванию результатов

- 1) Точность приготовления раствора заданного объёма (по пениску) – 2 балла;
- 2) Разброс результатов при титровании (не менее трех определений): если не более 0,2 мл то 1 балл за каждое измерение;
- 3) Техника выполнения работы – 2 балла;
- 4) Степень точности результата – 3 балла. (Результат дать с точностью до 0,01 г)
- 5) Реферат – максимум 5 баллов.

Итого: 15 баллов