

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РС (Я)
ГАУ РС(Я) «МАЛАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ САХА (ЯКУТИЯ)»
ФГАОУ ВПО «СЕВЕРО-ВОСТОЧНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. М.К.
АММОСОВА**



XXV МЕЖДУНАРОДНАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ

«ТУЙМААДА»

ХИМИЯ

II (экспериментальный) этап

Младшая лига

XXV INTERNATIONAL SCHOOL OLYMPIAD

«TUUYMAADA»

CHEMISTRY

Second (experimental) round

Junior league

2018

Техника безопасности

При работе в химической лаборатории необходимо соблюдать следующие правила:

- Работа должна быть предварительно спланирована Вами; запрещается проводить любые опыты с оборудованием и реактивами, не прописанные в настоящем комплекте заданий.
- На лабораторном столе во время работы не должно быть посторонних предметов.
- В лаборатории следует работать в лабораторном халате, волосы должны быть убраны.
- Строго запрещается принимать в лаборатории пищу и пить.
- Запрещается пробовать на вкус или нюхать реактивы.
- До и после выполнения работы необходимо вымыть руки.
- Все опыты с ядовитыми и пахучими веществами выполнять в вытяжном шкафу.
- Твердые химические реактивы брать только шпателем или ложечкой (не руками!).
- Неизрасходованные реактивы не высыпать и не выливать обратно в те сосуды, откуда они были взяты.
- При нагревании растворов и веществ в пробирке необходимо использовать держатель.
- Отверстие пробирки должно быть направлено в сторону от себя и других работающих.
- Нельзя наклоняться над сосудом, в котором происходит нагревание или кипячение жидкости.
- При необходимости определить запах выделяющихся при реакции газов нужно легким движением ладони направить струю газа от горла сосуда к себе и осторожно вдохнуть.
- При разбавлении концентрированных кислот и щелочей небольшими порциями приливать кислоту (или концентрированный раствор щелочи) в воду, а не наоборот.
- Опасные продукты реакции сливать только в соответствующие банки в вытяжном шкафу.
- Со всеми возникающими вопросами сразу же обращаться к членам жюри.
- Немедленно сообщать членам жюри или ответственным за лабораторию о

XXV Международная олимпиада школьников «Гуймаада 2018»

Экспериментальный тур

любых случаях разлития растворов, несчастных случаях или травмах.

Задача 1

Реактивы

| Наименование | Объем |
|---|-------|
| CdI_2 5% | 7 мл |
| SrCl_2 5% | 7 мл |
| I_2 водный | 7 мл |
| $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ 5% | 7 мл |
| NaOH 5% | 7 мл |
| Неизвестные растворы | |
| Na_2S 5% | 5 мл |
| Na_2SO_4 5% | 5 мл |
| Na_2SO_3 5% | 5 мл |
| $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5% | 5 мл |

Посуда и оборудование

| Наименование | Количество |
|-------------------------|----------------------------------|
| Пробирки | 3 шт. |
| Пробирка для центрифуги | 2 шт. |
| Фильтровальная бумага | 2 шт. |
| Центрифуга | 2 – 3 шт. (1 – 2 шт. на комнату) |

Задача 2

Реактивы

| Наименование | На 1 человека |
|--------------------------|---------------------|
| Суспензия $Al(OH)_3$ | 7 мл |
| Реактив Несслера | 7 мл |
| Виннокислый калий натрий | 7 мл |
| Образцы природной воды | 3 образца по 300 мл |

Посуда и оборудование

| Наименование | На 1 человека |
|-------------------------|------------------|
| Стакан на 500 мл | 2 шт. |
| Колба на 100 – 250 мл | 2 шт. |
| Мерная пробирка | 1 шт. |
| Мерный цилиндр на 50 мл | 1 шт. |
| Воронка | 1 шт. |
| Фильтровальная бумага | 2 шт. |
| Фотоэлектрокалориметр | 2 на комнату |
| Кюветы | 3 шт. на комнату |

Введение

По данным ООН на начало 2000-х годов более 1,2 млрд людей живут в условиях постоянного дефицита пресной воды, около 2 млрд страдают от него регулярно. К середине XXI века численность живущих при постоянной нехватке воды превысит 4 млрд человек. Всего же запасов пресной воды в мире составляет 35 000 000 км³. Крупнейшими возобновляемыми водными ресурсами обладает Бразилия - 8 233,00 км³. Наибольшими запасами в Европе и вторыми в мире обладает Россия - 4 508,00. Далее США - 3 069,00, Канада - 2 902,00 и Китай - 2 840,00. Однако, загрязнение пресных вод сильно ограничивает доступ к питьевой воде. Есть несколько природных загрязнителей. Находящиеся в земле соединения алюминия попадают в систему пресных водоёмов в результате химических реакций. Паводки вымывают из почвы лугов соединения магния, которые наносят огромный ущерб рыбным запасам.

Однако объём естественных загрязняющих веществ ничтожен по сравнению с производимым человеком. Ежегодно в водные бассейны попадают тысячи химических веществ с непредсказуемым действием, многие из которых представляют собой новые химические соединения.

В связи с этим важно постоянно проводить контроль качества воды водоемах. Сегодня вы будете проводить анализ некоторых веществ, содержащихся в природных источниках воды.

Задача 1

Сера, как и все биогенные элементы, участвует в биологическом круговороте веществ. Автотрофные растения поглощают серу в виде высшего окисла SO_4^{2-} , восстанавливая его до уровня SH-групп органических веществ. Органическая сера в виде растительных и животных остатков попадает в почву и водоемы и минерализуется сапрофитными микроорганизмами до H_2S , причем часть сероводорода может превращаться в нерастворимые соединения (FeS), а часть освобождаться в атмосферу. Бесцветные серобактерии-хемосинтетики в присутствии кислорода и пурпурные и зеленые серобактерии-фотосинтетики в анаэробных условиях окисляют сероводород до свободной серы и сульфата: $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S}^0 \rightarrow \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$.

Наоборот, сульфатвосстанавливающие бактерии-хемосинтетики в условиях анаэробноа используют сульфат как источник кислорода: $4\text{H}_2 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ (сульфатное дыхание).

Вам даны два раствора содержащие 2 – 3 аниона из списка: SO_4^{2-} ; SO_3^{2-} ; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; S^{2-} .

Реактивы: CdI_2 ; NaOH ; SrCl_2 ; I_2 водный раствор; $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$.

Оборудование: пробирки, пробирки для центрифуги, центрифуга

- 1) Определите анионный состав двух предложенных растворов, используя предоставленное оборудование и реактивы.
- 2) Напишите уравнения всех протекающих реакций.
- 3) Почему кадмий является токсичным металлом?



Соединения Cd являются токсичными. Обращайтесь с раствором с осторожностью. При попадании на кожу рук немедленно смыть под краном большим количеством воды.

Задача 2

Вам даны образцы воды из трех мест вокруг кампуса СВФУ: из двух районов Теплого озера и озера Сайсары. Вашей задачей является определение суммарного содержания NH_4^+ катионов в образцах воды методом фотоколориметрии. Метод основан на способности аммиака и ионов аммония взаимодействовать с реактивом Несслера с образованием окрашенного в желто-коричневый цвет соединения с последующим фотометрическим определением и расчетом массовой концентрации определяемых компонентов в пробе исследуемой воды.



Реактив Несслера является токсичным. Обращайтесь с раствором с осторожностью. При попадании на кожу рук немедленно смыть под краном большим количеством воды

Ход работы:

Мутную или цветную природную воду подвергают коагуляции $\text{Al}(\text{OH})_3$ следующим образом: на 250-300 мл исследуемой воды прибавляют 2 – 5 мл суспензии $\text{Al}(\text{OH})_3$, встряхивают вручную, после осветления отбирают прозрачный слой для анализа. При необходимости воду с коагулянтом фильтруют через фильтровальную бумагу. При фильтровании пробы первые порции фильтрата от 30 до 50 мл отбрасывают.

С помощью мерного цилиндра отобрать 50 мл исследуемого осветленного раствора. К 50 мл исследуемой пробы прибавляют 1 мл раствора виннокислого калия-натрия, перемешивают, затем прибавляют 1 мл реактива Несслера и снова перемешивают. Кроме того, готовят раствор сравнения, состоящий из 50 мл дистиллированной воды, 1 мл раствора виннокислого калия-натрия и 1 мл реактива Несслера. Через 10 мин измеряют оптическую плотность пробы три раза при длине волны 412 нм согласно следующему алгоритму:

а) Раствор с концентрацией 0 мг/л (раствор сравнения) перенесите в кювету для фотометрирования. Кювету следует держать за боковые (непрозрачные) грани во избежание нанесения загрязнений с пальцев и повреждения прозрачных стенок;

е) откройте крышку кюветного отделения фотометра и установите кювету таким образом, чтобы прозрачные стенки были расположены вертикально относительно надписей на корпусе фотометра. Закройте крышку кюветного отделения;

ф) убедившись, что фотометр настроен на длину волны 412 нм, нажмите на кнопку «CAL» (НОЛЬ). На экране после нажатия должна отображаться величина **0,0000**. После этого откройте крышку кюветного отделения и полностью слейте в емкость для отходов раствор сравнения из кюветы;

г) заполните кювету исследуемым раствором, тщательно ополосните им внутренние стенки кюветы и слейте раствор в емкость для отходов. Снова

Экспериментальный тур

заполните раствором кювету, установите кювету в кюветное отделение и закройте крышку кюветного отделения;

h) запишите значение оптической плотности, которую показывает прибор. После извлеките из кюветного отделения свою кювету, слейте исследуемый раствор в емкость для отходов.

Повторите действия g)-h) с остальными растворами стрептоцида.

После окончания работы на фотометре не забудьте помыть кювету и использованную посуду.

Для каждого раствора рассчитывают среднеарифметическое значение полученных значений оптической плотности.

Расчет концентрации NH_4^+

Таблица 1 – Данные для расчета коэффициента градуировочной характеристики

| | | | | | | | | |
|-----------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| С, мг/л | 0 | 0,1 | 0,2 | 0,5 | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 3,0 |
| А, ед. опт. пл. | | | | | | | | |

Примечание: данные приведены в выдаваемом приложении к заданию.

Коэффициент градуировочной характеристики K , мг/(л·ед.опт.пл.) рассчитывают методом наименьших квадратов по формуле

$$K = \frac{\sum_{i=1}^l C_i \cdot A_i}{\sum_{i=1}^l (A_i)^2}, \quad (1)$$

где C_i – массовая концентрация ионов аммония в i -м градуировочном растворе, мг/л; A_i – среднеарифметическое значение оптической плотности i -ого градуировочного раствора за вычетом среднеарифметического значения оптической плотности для холостой пробы, ед.опт.пл.; l – число градуировочных растворов.

Массовую концентрацию аммиака и ионов аммония в пробе исследуемой воды X , мг/л, рассчитывают по формуле

$$X = K \cdot A, \quad (2)$$

где K – коэффициент градуировочной характеристики, рассчитанный по формуле (1), мг/(л·ед.опт.пл.); A – измеренное значение оптической плотности пробы анализируемой воды, ед.опт.пл..

Вопросы:

1. Рассчитайте коэффициент градуировочной характеристики по приведенным в условии данным.
2. Какова суммарная концентрация аммония в каждом из выданных образцах?
3. Что из себя представляет реактив Несслера?
4. Назовите хотя бы 2 основных источника аммония в воде.

Решения

Задача 1

1) Ключи вариантов заданий:

| Вариант | 1-ый раствор | 2-ой раствор |
|---------|--|---|
| I | Na ₂ S; Na ₂ S ₂ O ₃ ; Na ₂ SO ₃ | Na ₂ S ₂ O ₃ ; Na ₂ SO ₄ |
| II | Na ₂ S ₂ O ₃ ; Na ₂ SO ₃ ; Na ₂ SO ₄ | Na ₂ S ₂ O ₃ ; Na ₂ S |
| III | Na ₂ S; Na ₂ S ₂ O ₃ ; Na ₂ SO ₄ | Na ₂ SO ₃ ; Na ₂ SO ₄ |

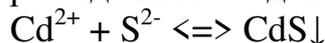
Примерный ход определения:

1. Обнаружение и отделение S²⁻

К отдельной порции исследуемого раствора прибавляют раствор NaOH (до pH > 7) и натрия нитропруссид. В присутствии S²⁻ образуется комплексное соединение красно-фиолетового цвета:



Из отдельной порции раствора отделяют S²⁻ действием раствора CdI₂.



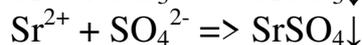
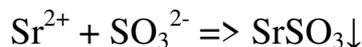
CdS↓ отделяют центрифугированием.

В центрифугате SO₄²⁻; SO₃²⁻; S₂O₃²⁻.

2. Разделение SO₄²⁻; SO₃²⁻; S₂O₃²⁻ ионов

К центрифугату, полученному по п.1, прибавляют раствор соли стронция.

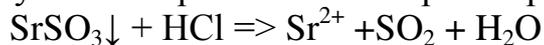
При этом образуются осадки:



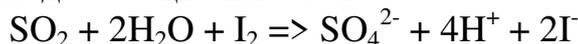
Осадок, содержащий SrSO₃↓ и SrSO₄↓, отделяют центрифугированием и промывают водой до удаления анионов S₂O₃²⁻; в центрифугате – S₂O₃²⁻-ионы.

3. Обнаружение SO₄²⁻ и SO₃²⁻ ионов

К осадку, полученному по п. 2 прибавляют 2М раствор HCl:

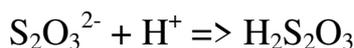


Неполное растворение осадка свидетельствует о присутствии SO₄²⁻ в связи с тем, что SrSO₄↓ не растворяется в кислотах. Осадок отделяют центрифугированием и не анализируют. Для обнаружения SO₃²⁻-ионов к центрифугату, полученному по п. 3 прибавляют раствор йода. Если SO₃²⁻-ионы присутствуют, то раствор йода обесцвечивается:

4. Обнаружение S₂O₃²⁻-ионов

К отдельной порции центрифугата, полученного по п. 2., прибавляют 2 М раствор HCl.

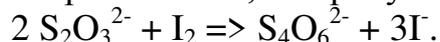
Образование белой мути (S) и обесцвечивание раствора йода выделяющимся газом (SO₂) (уравнение реакции см. выше) указывает на присутствие S₂O₃²⁻-ионов.



Экспериментальный тур



К отдельной порции центрифугата, полученного по п. 2, прибавляют раствор йода. Если окраска раствора исчезает, то присутствуют ионы $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$:

**2) Уравнения реакций:**

- 1) $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]^{4-}$
- 2) $\text{Cd}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{CdS}\downarrow$
- 3) $\text{Sr}^{2+} + \text{SO}_3^{2-} \Rightarrow \text{SrSO}_3\downarrow$
- 4) $\text{Sr}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \Rightarrow \text{SrSO}_4\downarrow$
- 5) $\text{SrSO}_3\downarrow + \text{HCl} \Rightarrow \text{Sr}^{2+} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 6) $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 \Rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{I}^-$
- 7) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{H}^+ \Rightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- 8) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 \Rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2\uparrow + \text{S}\downarrow$
- 9) $2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \Rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$

3) Внутри клеток ионы кадмия действуют как генераторы перекиси водорода. Внезапный всплеск цитозольной перекиси водорода вызывает повышенное перекисное окисление липидов и дополнительно истощает запасы аскорбата и глутатиона. Перекись водорода также может превращать тиольные группы в белках в нефункциональные сульфоны и также способна непосредственно атаковать ядерную ДНК. Этот окислительный стресс заставляет пораженную клетку производить большое количество воспалительных цитокинов.

Растворимые соединения кадмия после всасывания в кровь поражают центральную нервную систему, печень и почки, нарушают фосфорно-кальциевый обмен. Хроническое отравление приводит к анемии и разрушению костей. Кадмий — кумулятивный яд (способен накапливаться в организме).

Система оценивания

| № | Критерий | Баллы |
|---|---|-----------|
| 1 | За каждый правильно определенный анион в растворе – 2 балла | 10 баллов |
| 2 | За каждое правильное уравнение реакции – 1 балл | 9 баллов |
| 3 | За правильный ответ | 1 балл |
| | ИТОГО | 20 баллов |

Задача 2

1)

$$K = 5,6202$$

$$K =$$

2)

| | | | |
|-------------------------------------|----------------|----------------|---------|
| Место | Теплое озеро 1 | Теплое озеро 2 | Сайсары |
| Концентрация NH_4^+ , мг/л | | | |

3) Что из себя представляет реактив Несслера?

Тетраиодомеркурát(II) калия — неорганическое соединение, комплексная соль калия, ртути и иодистоводородной кислоты с формулой $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, светло-жёлтые кристаллы, растворимые в воде, образует кристаллогидрат.

4) Назовите хотя бы 2 основных источника аммония в воде.

В природных водах источником накопления вещества служат продукты разложения и жизнедеятельности различных организмов. Однако большая часть ионов аммония попадает в воду со стоками животноводческих ферм, сельскохозяйственных полей, промышленных предприятий. Высокая плотность содержания аммония может быть в водоёмах, находящихся вблизи от коммунальных очистных сооружений, канализации и выгребных ям.

Система оценивания:

| № | Критерий | Баллы |
|---|---|----------------------|
| 1 | Правильный расчет коэффициента градуировочной характеристики | 6 баллов |
| 2 | Определение суммарного содержания аммония: В каждом растворе: Ошибка <10% – 6 баллов Ошибка <20% – 5 баллов Ошибка <30% – 4 балла Ошибка <40% – 3 балла Ошибка >40% – 2 балла | 12 баллов |
| 3 | Формула реактива Несслера | 4 балла |
| 4 | Основные источники аммония 1 источник – 3 2 источника – 3 | 6 баллов |
| | ИТОГО | 30 баллов |