

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



XXV МЕЖДУНАРОДНАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ

«ТУЙМААДА»

ХИМИЯ

II (экспериментальный) этап

Старшая лига

XXV INTERNATIONAL SCHOOL OLYMPIAD

«TUUYMAADA»

CHEMISTRY

Second (experimental) round

Senior 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 любых случаях разлития растворов, несчастных случаях или травмах.

Посуда и оборудование

Задание 1

НАИМЕНОВАНИЕ	КОЛИЧЕСТВО НА РАБОЧЕМ МЕСТЕ (ЕСЛИ НЕ УКАЗАНО ИНОЕ)
Пробирки	3
Держатель для пробирок	1
Водяная баня	1-2 в аудитории

Задание 2

НАИМЕНОВАНИЕ	КОЛИЧЕСТВО НА РАБОЧЕМ МЕСТЕ (ЕСЛИ НЕ УКАЗАНО ИНОЕ)
Цилиндр мерный на 50 мл с ценой деления 1 мл	1
Пипетка мерная на 5 мл с ценой деления 0,1 мл	2
Стакан химический или колба плоскодонная на 100-200 мл	6
Пробирки	12
Карандаш или маркер по стеклу	1
Бумага фильтровальная	6
Весы аналитические	1 в аудитории
Фотоколориметр	1 в аудитории
Кювета для фотометрирования	1
Палочка стеклянная	1
Бумага миллиметровая	4

Реактивы**Задание 1**

НАИМЕНОВАНИЕ	НЕОБХОДИМОЕ КОЛИЧЕСТВО, мл (ЕСЛИ НЕ УКАЗАНО ИНОЕ)
FeCl ₃ , 5% водный раствор	~ 7
CuSO ₄ , 5% водный раствор	~ 7
NaOH, 5% водный раствор	~ 7
<i>n</i> -(N-диметиламино)бензальдегид, 3% водный раствор	~ 7

Задание 2

НАИМЕНОВАНИЕ	НЕОБХОДИМОЕ КОЛИЧЕСТВО, мл (ЕСЛИ НЕ УКАЗАНО ИНОЕ)
стрептоцид, 0,04 моль/л водный раствор	~ 150
цитратный буфер	~ 15
<i>n</i> -(N-диметиламино)бензальдегид, 2% спиртовый раствор	~ 25

Задание 1

Химические вещества из домашней аптечки

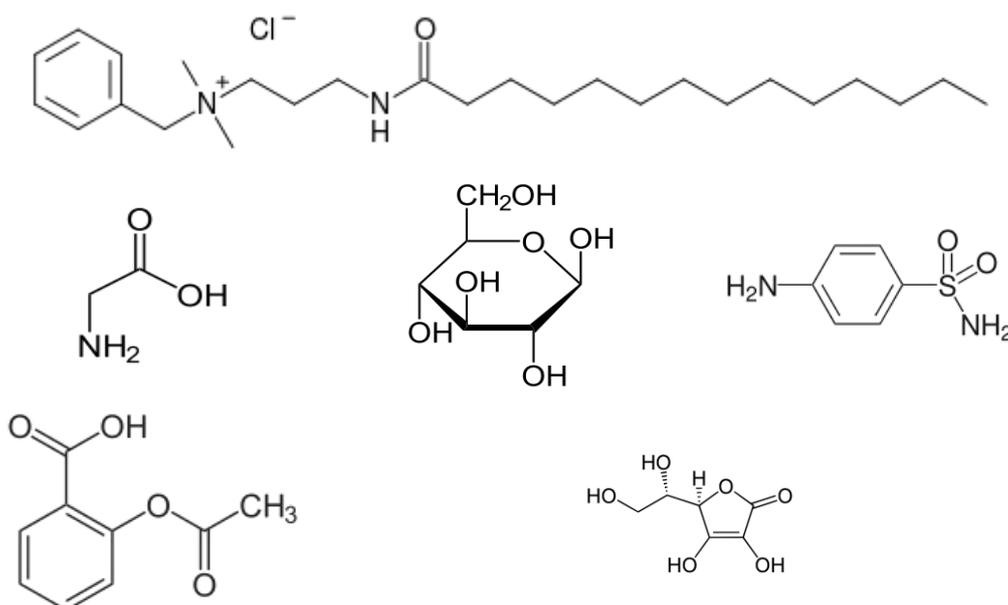
В наше время у каждого дома есть аптечка, ведь каждый раз, когда случится ожог от утюга, заноза в палец попадёт или голова заболит, к врачу не набегаться. Для того чтобы лекарственный препарат не навредил, а излечил, необходимо, прежде всего, знать его лечебные свойства, механизм действия, противопоказания, дозировку и т.д.

Часто случается такая ситуация, когда надпись на упаковке со временем стирается. В таких случаях настоятельно рекомендуется выкинуть неизвестное лекарство, однако если у Вас есть дополнительно минимальный набор реактивов, то можно успешно идентифицировать их состав и определить предназначение этого препарата.

Перед вами в четырех пронумерованных пробирках находятся водные растворы часто встречающихся в домашней аптечке лекарственных средств из шести перечисленных: глицин, аспирин (ацетилсалициловой кислоты), стрептоцид, глюкоза, витамин С (аскорбиновая кислота), мирамистин.

Задания

1. Определите состав предложенных растворов, используя выданные вам реактивы.
2. Соотнесите название вещества и его структурную формулу из предложенных ниже.



3. Укажите биологическую роль глицина и аскорбиновой кислоты.

Задание 2

Адсорбция стрептоцида на активированном угле

Введение

Отравление лекарственными препаратами часто является непреднамеренным и обусловлено обычно самостоятельным лечением и приемом лекарств без предварительной консультации с лечащим врачом. Степень воздействия на организм зависит от типа лекарства и степени передозировки. Как правило, большему удару оказываются подвержены центральная нервная система, печень, почки, мозг, что при несвоевременном оказании помощи может привести к инвалидности и даже к летальному исходу.

К числу мер, которые следует предпринять при отравлении до приезда скорой помощи, относится прием т.н. энтеросорбентов – лекарственных средств различной природы, имеющих, как правило, развитую площадь поверхности и поэтому выполняющих функцию связывания веществ в желудочно-кишечном тракте путём их адсорбции.

Одним из самых распространенных и дешевых энтеросорбентов является активированный уголь, который получают путем обугливания древесины и последующей активацией угля путем обработки его перегретым углекислым газом. Активированный уголь имеет развитую поверхность, которая и обуславливает его высокую адсорбционную способность. Он способен адсорбировать многие органические и неорганические вещества, в число которых входят также яды, токсины, тяжелые металлы и многие другие вредные для организма вещества.

В этом задании Вам предлагается определить адсорбционную способность активированного угля по отношению к лекарственному препарату 4-аминобензолсульфаниламиду («белый стрептоцид») – ранее распространенному в Российской Федерации и других странах постсоветского пространства антисептику, бесконтрольное применение которого по некоторым данным может привести к токсическому поражению печени и тяжелым дерматологическим заболеваниям.

Теоретическое отступление

Адсорбция – это процесс концентрирования вещества из газовой фазы или раствора на поверхности твердого тела. Вещество, которое концентрируется (адсорбируется) на поверхности твердого тела, называют сорбтивом, а вещество, которое адсорбирует этот сорбтив (концентрирует его на своей поверхности), называют сорбентом.

При небольших исходных концентрациях растворенного вещества процесс адсорбции завершается с образованием мономолекулярного слоя сорбтива на поверхности сорбента. При более

Экспериментальный тур

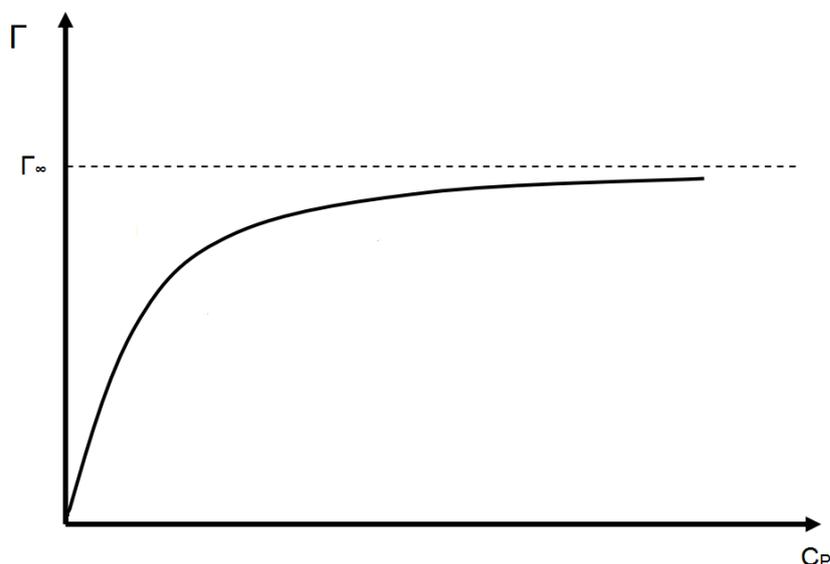
высоких концентрациях сорбтива в растворе его адсорбция может продолжиться с заполнением второго и более молекулярных слоев на поверхности сорбента.

Термодинамическая модель мономолекулярной адсорбции была впервые предложена Ирвингом Ленгмюром, за что в 1932 г. ему была присуждена Нобелевская премия по химии. Математически модель может быть охарактеризована уравнением:

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}} = \frac{C_p K_L}{1 + C_p K_L},$$

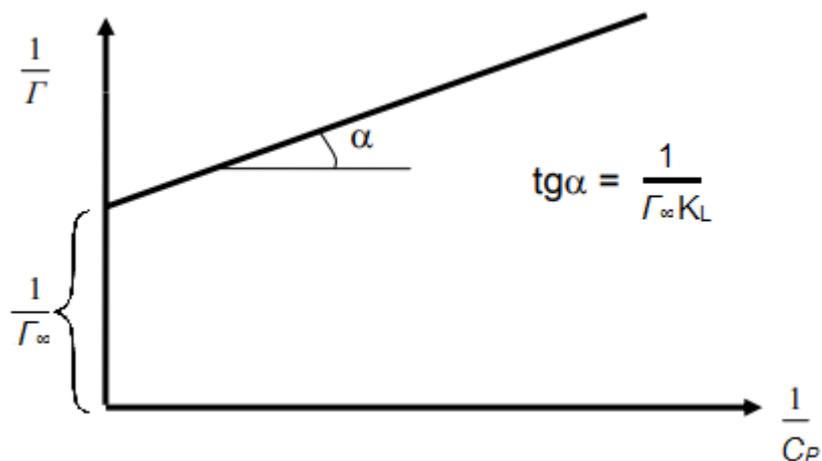
где: Γ – величина адсорбции (моль/г), выраженная через количество вещества, адсорбировавшегося на единице массы сорбента; Γ_{∞} – величина предельной адсорбции (моль/г), выраженная через максимальное количество вещества, адсорбировавшегося на единице массы сорбента с образованием на его поверхности мономолекулярного слоя; C_p – равновесная концентрация сорбтива в растворе (моль/л); K_L – константа равновесия мономолекулярной адсорбции (т.н. константа Ленгмюра). Ценность данного уравнения заключается в том, что вычислив константу Ленгмюра K_L по экспериментальным данным, можно рассчитать стандартную энергию Гиббса ΔG^0 , а также при наличии дополнительных экспериментальных данных – остальные термодинамические параметры процесса.

Построенная по экспериментальным данным зависимость $\Gamma - C_p$ называется изотермой адсорбции и имеет вид:



Определение констант Γ_{∞} и K_L по экспериментальным данным можно произвести графически, преобразовав уравнение Ленгмюра в линейную форму. Для этого на координатной плоскости откладывают экспериментальные точки в координатах $\frac{1}{\Gamma} - C_p$:

Экспериментальный тур



В таком случае длина отрезка, отсекаемого прямой в точке пересечения ее с осью ординат, будет численно равна $\frac{1}{\Gamma_{\infty}}$, а тангенс угла наклона $\text{tg}\alpha$ прямой к оси абсцисс – численно равен $\frac{1}{\Gamma_{\infty}K_L}$.

Методика выполнения эксперимента**2.1. Приготовление модельных растворов стрептоцида**

В 6 химических стаканах или другой выданной для этого Вам посуде (уточните у наблюдателей) приготовьте серию растворов стрептоцида объемом 50 мл с концентрациями 0; 0,01; 0,02; 0,03 и 0,04 моль/л из стандартного водного раствора стрептоцида концентрацией 0,04 моль/л путем его разбавления дистиллированной водой. Объемы раствора и дистиллированной воды отбирайте с помощью мерного цилиндра. С помощью градуированной мерной пипетки отберите по 0,5 мл приготовленных растворов с концентрациями 0,04, 0,03 и 0,02 моль/л и по 1 мл приготовленных растворов с концентрациями 0,01 и 0 моль/л и перенесите их в чистые сухие пробирки для последующего экспериментального построения градуировочного графика.

2.2. Выполнение сорбционного эксперимента

Внесите в растворы по навеске активированного угля массой 0,250 г в каждый раствор из приготовленной серии, перемешайте так, чтобы все частицы сорбента смачивались раствором, и оставьте выдерживаться на 90 мин, аккуратно перемешивая содержимое каждые 15-20 мин.

2.3. Построение градуировочной прямой

Пока проводится процесс сорбции, целесообразно выполнить построение градуировочной прямой зависимости оптической плотности D от концентрации градуировочных растворов, которые Вы отобрали и поместили в пробирки.

Для этого выполните в указанном порядке следующие операции:

Экспериментальный тур

а) добавьте в каждый из растворов в пробирке с помощью мерной пипетки 1,00 мл цитратного буфера;

б) добавьте в каждый из растворов в пробирке с помощью мерной пипетки 2,00 мл спиртового раствора *n*-диметиламинобензальдегида. Постарайтесь сразу же после использования промыть мерную пипетку водой во избежание образования налета вещества на внутренних стенках пипетки;

с) добавьте в каждый из растворов в пробирке с помощью мерной пипетки 4 или 4,5 мл дистиллированной воды, чтобы суммарный объем жидкости в пробирке оказался равным 8 мл. С помощью стеклянной палочки тщательно перемешайте все приготовленные смеси;

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

е) откройте крышку кюветного отделения фотометра и установите туда 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 470 нм, нажмите на кнопку «CAL». На экране после нажатия должна отображаться величина **0,000**. После этого откройте крышку кюветного отделения и полностью слейте в емкость для отходов раствор сравнения из кюветы;

г) заполните кювету 0,005 моль/л раствором стрептоцида, тщательно ополосните им внутренние стенки кюветы и слейте раствор в емкость для отходов. Снова заполните раствором кювету, установите кювету в кюветное отделение и закройте крышку кюветного отделения;

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

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

После окончания работы на фотометре не забудьте помыть кювету и использованные пробирки.

2.4. Определение остаточной равновесной концентрации стрептоцида в растворах после адсорбции

Спустя 90 мин отфильтруйте растворы после сорбции через заранее смоченный дистиллированной водой и отжатый от излишков жидкости бумажный фильтр, помещенный на стеклянной воронке, в использованные Вами ранее пробирки. Собрав первые порции фильтрата, ополосните ими внутренние стенки пробирки, слейте жидкость и соберите для последующего колориметрического определения концентрации растворов около 5 мл фильтрата. С помощью мерной пипетки перенесите в **сухие** пробирки по 1,00 мл растворов, в которых начальные концентрации стрептоцида составляли 0,04; 0,03 и 0,02 моль/л, и по 2,00 мл растворов, в которых начальные концентрации стрептоцида составляли 0,01 и 0 моль/л,

Затем выполните в указанном порядке следующие операции:

Экспериментальный тур

а) добавьте в каждый из растворов в пробирке с помощью мерной пипетки 1 мл цитратного буфера;

б) добавьте в каждый из растворов в пробирке с помощью мерной пипетки 2 мл спиртового раствора *n*-диметиламинобензальдегида. Постарайтесь сразу же после использования промыть мерную пипетку водой во избежание образования налета вещества на внутренних стенках пипетки;

с) добавьте в каждый из растворов в пробирке с помощью мерной пипетки 3,00 или 4,00 мл дистиллированной воды, чтобы суммарный объем жидкости в пробирке оказался равным 8 мл. С помощью стеклянной палочки тщательно перемешайте все приготовленные смеси;

д) раствор с концентрацией 0 моль/л перенесите в кювету для фотометрирования. Кювету следует держать за боковые 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 470 нм, нажмите на кнопку «CAL». На экране после нажатия должна отображаться величина **0,000**. После этого откройте крышку кюветного отделения и полностью слейте в емкость для отходов раствор сравнения из кюветы;

г) заполните кювету исследуемой смесью, тщательно ополосните им внутренние стенки кюветы и слейте раствор в емкость для отходов. Снова 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 г)-h) с остальными исследуемыми смесями стрептоцида.

После окончания работы на фотометре не забудьте помыть кювету и использованные пробирки.

Задания

1. По экспериментальным значениям (п. 2.3) оптической плотности градуировочных растворов постройте градуировочную прямую. Выведите уравнение зависимости $D - C$.



В задании 1 при построении градуировочной прямой учитывайте степень разбавления раствора стрептоцида в подготовленных Вами градуировочных растворах.

Экспериментальный тур

2. По экспериментальным данным (п. 2.4) постройте прямую в координатах согласно линейной формы уравнения Ленгмюра. Вычислите константу Ленгмюра K_L и величину предельного заполнения монослоя Γ_∞ . Рассчитайте стандартную энергию Гиббса ΔG^0 .



При обработке экспериментальных данных учитывайте степень разбавления раствора стрептоцида при приготовлении фотометрируемых растворов

3. Рассчитайте массу 4-аминобензолсульфаниламида, которую способен адсорбировать 1 г активированного угля.

Теоретические вопросы

1. Напишите уравнение реакции 4-аминобензолсульфаниламида с *n*-(*N*-диметиламино)бензальдегидом.

2. Вычислите значение *pH* цитратного буфера, который используется в количественном определении концентрации 4-аминобензолсульфаниламида в его водном растворе, если известно, что его можно приготовить путем растворения 39,4 г лимонной кислоты в 188 мл 2 моль/л раствора NaOH и последующем доведении объема полученного раствора до 250 мл.

3. Какое изменение нужно внести в описанную выше методику, чтобы вычислить остальные термодинамические параметры (ΔH^0 и ΔS^0) процесса адсорбции?

Справочные данные

Константы диссоциации лимонной кислоты:

$$K_{a1} = 7,4 \cdot 10^{-4};$$

$$K_{a2} = 1,7 \cdot 10^{-5};$$

$$K_{a3} = 4 \cdot 10^{-7}.$$

Структурная формула лимонной кислоты:

