

ВСЕРОССИЙСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА
ШКОЛЬНИКОВ

Четвертый (зональный) этап

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ТУР

Рязань, Курск, Йошкар-Ола, Иркутск
23-28 марта 1998 г.

В восьми пробирках находятся индивидуальные вещества: сульфат марганца, сульфат цинка, ацетат свинца, сульфат аммония, карбонат аммония, фосфат цинка, фосфат кальция и тиосульфат натрия.

Пользуясь водой, растворами гидроксида натрия и минеральной кислоты, а также индикаторами метиловым оранжевым и фенолфталеином определите:

1. Какую минеральную кислоту Вам выдали
2. Какое вещество находится в каждой из пробирок.

Приведите уравнения реакций, которые при этом протекают. Укажите, какими эффектами они сопровождаются.

Реагенты:

Титрованные растворы NaOH и минеральной кислоты, вода.

Индикаторы: фенолфталеин ΔpH 8,0-10,0;

метиловый оранжевый ΔpH 3,1-4,4.

Оборудование:

Штатив с пробирками, бюретка 25 мл, пипетка Мора 10 мл, колбы конические 100 мл — 2 шт., воронка, резиновая груша, шпатель, водяная баня.

Решение первого задания

Устанавливают молярную массу эквивалента определяемой кислоты, титруя 10 мл раствора кислоты раствором щелочи в присутствии индикатора фенолфталеина до бледно-розовой окраски и такой же объем кислоты в присутствии индикатора метилового оранжевого до изменения окраски индикатора до желтого. Убеждаются, что объемы щелочи, затраченные на титрование с разными индикаторами приблизительно равны.

Рассчитывают молярную массу эквивалента по формуле:

$$\frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{1000} = \frac{C_{к-ты} \cdot V_{к-ты}}{M(f_{к-ты})}$$

$$M(f_{k-ты}) = \frac{C_{k-ты} \cdot V_{k-ты} \cdot 1000}{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}$$

где $M(f_{k-ты})$ — молярная масса эквивалента кислоты,

$f_{k-ты}$ — фактор эквивалентности кислоты,

C_{NaOH} — концентрация NaOH моль/л,

$C_{k-ты}$ — концентрация кислоты г/мл, $V_{k-ты}$ равен 10 мл,

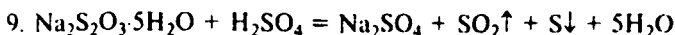
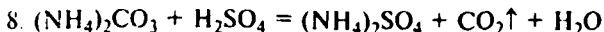
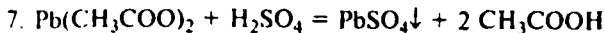
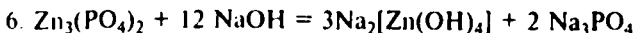
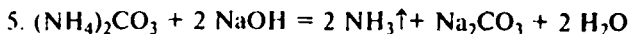
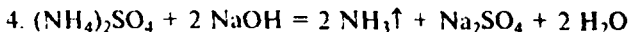
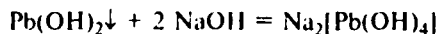
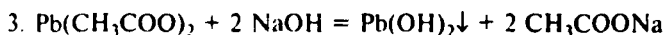
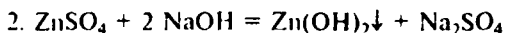
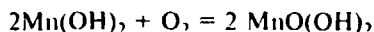
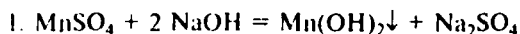
V_{NaOH} — объем щелочи, мл, израсходованный на титрование кислоты.

Установив $M(f_{k-ты})$, находят формулу кислоты. Выдана H_2SO_4 .

Решение второго задания

	MnSO ₄	ZnSO ₄	Pb(CH ₃ COO) ₂	(NH ₄) ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ CO ₃	Zn ₃ (PO ₄) ₂	CaHPO ₄ или Ca ₃ (PO ₄) ₂	Na ₂ S ₂ O ₃
H ₂ O	р	р	р	р	р	н	н	р
NaOH	↓белый раств. в бурет	↓белый раств. в изб.	↓белый раств. в изб.	↑NH ₃	↑NH ₃	↓белый раств. в изб.	—	—
H ₂ SO ₄	—	—	↓белый	—	↑CO ₂	р	—	↓желтоват

Примечание: р — соль растворяется, н — соль не растворяется.



10 класс

Задание

Методом перегонки разделить смесь двух жидкостей (хлороформ-толуол), построить кривую разгонки в координатах: температура кипения — объем жидкости, определить температуры кипения компонентов смеси и их количественное соотношение, измерить показатель преломления n_D^{20} полученных дистиллятов. Предложить методики качественного определения примесей в полученных фракциях и провести данное определение.

Реагенты:

1. Смесь хлороформа с толуолом
2. Медная проволока
3. Алюминий хлористый безводный.

Оборудование:

Прибор для перегонки: колба круглодонная на 100 мл, дефлегматор, прямой холодильник, аллонж, термометр, цилиндр на 25-30 мл -- 2 шт., колба плоскодонная на 50 мл — 3 шт., горелка газовая, штатив с лапками, кольцами, муфтами, сетками асбестовыми — 2 шт., кипелки, пробирка, шпатель.

Методика

При выполнении данной работы учащийся получает 60 мл смеси хлороформа и толуола. Учащийся должен собрать прибор для перегонки, разделить полученную смесь перегонкой и определить количественное соотношение веществ в смеси (в объемн. %), измерить показатели преломления (n_D^{20}) полученных дистиллятов.

Собрать прибор согласно рисунку. В прибор поместить разгоняемую смесь. В качестве приемника использовать мерный цилиндр объемом 25-30 мл.

Когда начнется отгонка жидкости, а температура установится постоянной, производится построение кривой разгонки в координатах:

Четвертый этап

Экспериментальный тур

объем отгона — температура. Температуру кипения записывают после сбора каждые 2 мл дистиллята. Нормальная скорость перегонки — одна капля за две секунды.

В ходе разгонки собирают три фракции: первая фракция — от начала перегонки до момента, когда температура кипения начнет быстро повышаться (быстрое повышение означает подъем температуры на 5-7 °С в течении 20-30 секунд.) Собранную фракцию после измерения ее объема переливают в плоскодонную колбу. Вторая фракция (промежуточная) собирается во время быстрого повышения температуры отходящих паров; третья фракция — с момента прекращения быстрого роста температуры до конца перегонки, оставив в колбе 1-2 мл жидкости.

Температуры кипения компонентов определяются по ординатам горизонтальных участков полученной кривой разгонки. Количественное соотношение компонентов в смеси определяется по количествам отогнанных фракций (в объеме, %). В общем материальном балансе должны указываться и неизбежные при разгонке потери. Измерить показатель преломления фракций. Провести качественное определение наличия примесей в полученных фракциях.

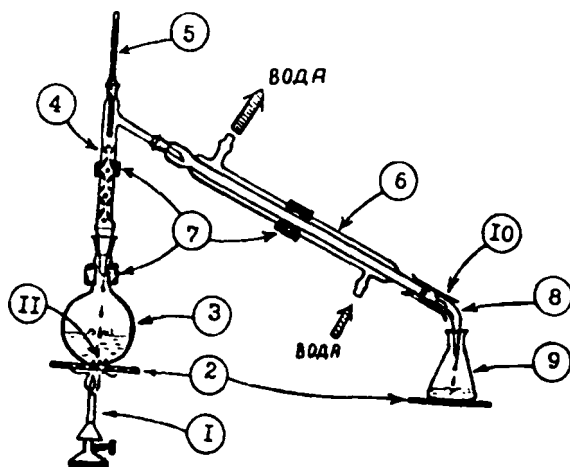


Рис. Прибор для перегонки при атмосферном давлении.

ПОЯСНЕНИЯ

Сборку прибора начинают с нагревательного устройства (на данном рисунке — горелка 1; может использоваться электроплитка с закрытой спиралью, водяная или песчаная баня).

Перегонную колбу 3, дефлегматор 4 и нисходящий холодильник 6 необходимо закрепить в лапках штатива 7.

Перегонная колба 3 и приемник 9 должны стоять на асбестовой сетке, положенной на закрепленное в штативе кольцо. При использовании электроплитки колбу следует поставить на кольцо, закрепленное в штативе.

Дефлегматор 4 должен быть закреплен строго вертикально; при наклонном положении дефлегматора эффективность разделения резко падает.

Термометр 5 необходимо подбирать так, чтобы его шарик находился на 0,5 см ниже бокового отвода дефлегматора.

Алонж 8 нужно зафиксировать на холодильнике 6 при помощи резиновых колец, небольших пружин или специальных зажимов 10.

Воду в холодильник следует подавать снизу.

ПЕРЕД НАЧАЛОМ ПЕРЕГОНКИ НЕ ЗАБЫТЬ ПОМЕСТИТЬ В КОЛБУ КИПЯТИЛЬНИКИ 11 (небольшие кусочки битого фарфора)!!! Нельзя бросать кипятильники в нагретую жидкость! Если перегонка была прервана, необходимо внести свежие кипятильники.

Качественное определение примесей в полученных фракциях:

1. Примесь хлороформа в толуоле определяется пробой Бейльштейна. Для этого свежeproкаленную мерную проволоку погружают в колбу с толуольной фракцией и затем вносят проволоку в пламя горелки.

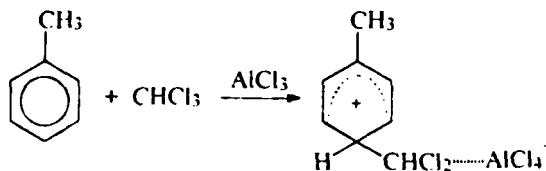
* Зеленое окрашивание пламени свидетельствует о наличии галогена в смеси (хлороформа).

Четвертый этап

Экспериментальный тур

2. В пробирку, содержащую ~1 мл фракции хлороформа, внести на кончике шпателя безводный хлористый алюминий.

* Появление оранжевой окраски свидетельствует об образовании σ -комплекса, который дает производное бензола при реакции алкилирования



Реактивы на 1 учащегося

Хлороформ — 30 мл, толуол — 30 мл, AlCl_3 безводный — 2 г на всех учащихся, медная проволока — 10-15 см

Оборудование

Прибор для перегонки* (колба круглодонная 100 мл, дефлегматор, термометр, холодильник Либиха, алонж)

цилиндр 25-30 мл	2 шт.
колба плоскодонная 50 мл	3 шт.
горелка газовая	1 шт.
штатив с лапками, муфтами, кольцами, сетками	2 шт.
кипелки	
пробирка	1 шт.
шпатель	1 шт.

Рефрактометр — 1 на всю группу

* Прибор можно собрать из посуды на стандартных шлифах или на пробках.

11 класс

Задание

В десяти пробирках находятся следующие соединения: фенол, п-метиланилин (п-толуидин), бензойная к-та, п-аминофенол, салициловая (о-гидроксibenзойная) к-та, антралиновая (о-аминобензойная) к-та, бензамид, п-N-N-диметиламинобензальдегид, ацетофенон (метилфенилкетон), п-гидроксibenзальдегид.

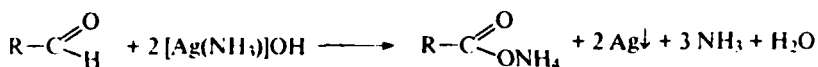
Используя приведенные ниже реагенты, определить вещества, находящиеся в пробирках.

Реагенты: $\text{FeCl}_3 \approx 3\%$, NaOH 10%, Na_2CO_3 — 0,5 л, HCl 10%, 2,4-динитрофенилгидразин в этаноле.

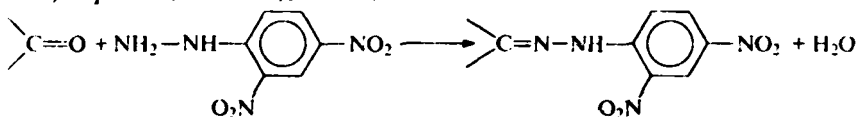
Оборудование: пробирки, газовая горелка, шпатель.

Решение

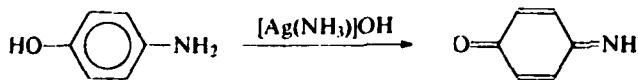
1) альдегиды:



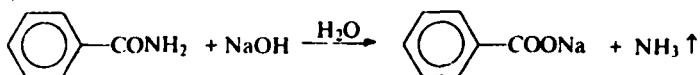
2) карбонильные соединения:



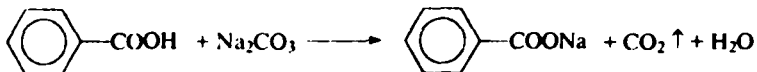
3) п-аминофенол:



4) амид:



5) карбоновая кислота:



Всероссийская Олимпиада школьников по химии-1998

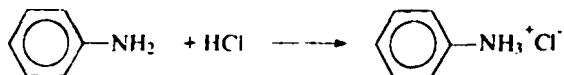
Четвертый этап

Экспериментальный тур

6) фенол:



7) анилин:



	фенол	п-толуидин	бензойная к-та	п-амино-фенол	антраниловая к-та
2,4-ДНФГ	—	—	—	—	—
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$	—	—	—	+	—
FeCl_3	+	—	+	+	+
HCl	—	+	—	+	+
нагрев	—	—	—	—	—
NaOH	+	—	+	+	+
нагрев	—	—	—	—	—
Na_2CO_3	—	—	$+\text{CO}_2 \uparrow$	—	$+\text{CO}_2 \uparrow$

	салици-ловая к-та	бензамид	п-N-N-ди-метиламино-бензальдегид	ацето-фенон	п-гидрокси-бензальдегид
2,4-ДНФГ	—	—	+	+	+
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$	—	—	+	—	+
FeCl_3	+	—	—	—	+
HCl	—	—	+	—	—
нагрев	—	+	—	—	—
NaOH	+	—	—	—	+
нагрев	—	$+\text{NH}_3 \uparrow$	—	—	—
Na_2CO_3	$+\text{CO}_2 \uparrow$	—	—	—	—

