

ВСЕРОССИЙСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА
ШКОЛЬНИКОВ

Пятый (заключительный) этап

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ТУР

Рязань

20-27 апреля 1999 г.

Авторы заданий экспериментального тура:

Саморукова О.Л., Свирщевская Г.Г., Теренин В.И.

ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

Задание 1

В шести пронумерованных пробирках находятся следующие индивидуальные сухие вещества: оксид кальция, хлорид кальция, оксид бария, хлорид калия, сульфат аммония и хлорид бария.

а) Представьте в виде плана наиболее простой путь идентификации этих веществ.

б) Используя исходные вещества, воду и раствор хлороводородной кислоты, определите содержимое каждой пробирки. Приведите уравнения реакций.

Реагенты: H_2O , HCl (0,5M).

Оборудование: пробирки, шпатель для отбора проб, водяная баня.

Решение

Идентификацию солей проводят по схеме:

	CaCl_2	KCl	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	BaCl_2	CaO	BaO
H_2O	р-рение	р-рение	р-рение	р-рение	—	—
растворы						
CaCl_2	—	—	помутн.	—		
KCl	—	—	—	—		
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	помутн.	—	—	↓		
BaCl_2	—	—	↓	—		
HCl					р-рение	р-рение
р-р $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$					помутн.	↓

В воде растворяют четыре из предложенных веществ, которые определяют сливанием полученных растворов (см. табл.). Затем растворяют оксиды бария и кальция в хлороводородной кислоте и различают действием раствора сульфата аммония.

ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

Задание 2

Дана точная навеска смеси оксидов кальция и бария. Используя имеющиеся на рабочем месте реагенты и оборудование, определите массовую долю (в %) каждого из оксидов.

Составьте схему выполнения определения и дайте обоснование выбора индикатора.

Реагенты: 0,5 М НСl. 0.1 М NaOH.

Индикаторы фенолфталеин ΔpH 8,0-10,0
метиловый оранжевый ΔpH 3,1-4,4.

Оборудование: бюретка 25 мл, пипетка 10 мл, колбы для титрования 250 мл, мерная колба 100 мл, стакан 100 мл (50 мл), воронка.

Решение

Выданную навеску смеси количественно переносят в стакан, добавляют из бюретки точно отмеренный объем стандартного раствора кислоты, необходимый для полного растворения навески и еще некоторый ее избыток ($\approx 50\%$ от прибавленного объема). Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Пипеткой отбирают аликвотные порции полученного раствора в конические колбы для титрования, добавляют 1-2 капли индикатора метилового оранжевого и титруют стандартным раствором NaOH до перехода окраски из оранжево-красной в желтую. Массу оксидов определяют, решая систему уравнений

$$\begin{cases} m_{\text{смеси}} = m_{\text{CaO}} + m_{\text{BaO}} \\ n_{\text{CaO}} + n_{\text{BaO}} = \frac{n_{\text{HCl}} - n_{\text{NaOH}}}{2} \end{cases}$$

где m — масса смеси оксидов (г)

n — количество молей соответствующих веществ.

ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

Учитывая, что $n_{\text{CaO}} = \frac{m_{\text{CaO}}}{M_{\text{CaO}}}$ и $n_{\text{BaO}} = \frac{m_{\text{BaO}}}{M_{\text{BaO}}}$

где M — молярные массы оксидов, получим:

$$\begin{cases} m_{\text{смеси}} = m_{\text{CaO}} + m_{\text{BaO}} \\ \frac{m_{\text{CaO}}}{56} + \frac{m_{\text{BaO}}}{153} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{колбы}}}{1000 \cdot 2 \cdot V_{\text{пипетки}}} - \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{1000} \end{cases}$$

где C_{HCl} , C_{NaOH} — молярные концентрации HCl и NaOH

V_{HCl} — объем раствора HCl , прилитого к навеске оксидов

V_{NaOH} — объем раствора NaOH , израсходованный на титрование аликвотной порции исследуемого раствора.

Решая систему уравнений, находим m_{CaO} и m_{BaO} (г). Массовую долю оксидов (в %) определяют по формулам:

$$(\%) \text{CaO} = \frac{m_{\text{CaO}}}{m_{\text{смеси}}} \cdot 100;$$

$$(\%) \text{BaO} = \frac{m_{\text{BaO}}}{m_{\text{смеси}}} \cdot 100.$$

ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

Задание

В природных рудах и минералах железо может находиться в виде оксидов разных степеней окисления. Определите процентное содержание железа в пересчете на ^{оксиды} Fe_2O_3 (II) и FeO (III) в выданном образце минерала. Напишите краткую методику определения и уравнения протекающих реакций.

В некоторых случаях при перманганатометрическом определении железа (II) в раствор добавляют смесь Циммермана-Рейнгаардта, состоящую из H_2SO_4 , H_3PO_4 и MnSO_4 . Объясните, в каких случаях ее надо добавлять и назначение каждого компонента этой смеси.

Реагенты: растворы: KMnO_4 (~0,01 М), $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,025 М), H_2SO_4 (1 М), H_3PO_4 (2 М),

Zn -металлический, NH_4SCN — кристаллический.

Оборудование: Бюретка на 25 мл, мерная колба на 100 или 50 мл, пипетка Мора соответственно на 10 или 5 мл, колбы для титрования — 2 шт., колба с клапаном Бунзена, часовое стекло, воронка, глазная пипетка, термостойкий стакан ~50 мл, электроплитка.

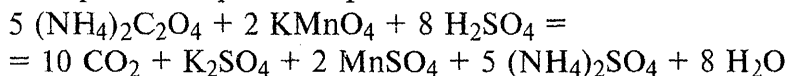
Решение

Определение концентрации раствора KMnO_4

В колбу для титрования помещают 10 мл раствора 0,025 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, добавляют 10 мл 1 М H_2SO_4 , нагревают до ~70–80 °С и титруют горячий раствор раствором KMnO_4 до появления окраски, не исчезающей в течение 1 мин. Во время титрования р-р KMnO_4 прибавляют по каплям, тщательно перемешивая раствор. Каждую следующую каплю прибавляют после того, как исчезнет окраска от предыдущей. Во время титрования раствор должен оставаться горячим.

ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

При этом протекает реакция:



Расчет концентрации раствора KMnO_4 проводят по формуле:

$$C_{\text{KMnO}_4} = \frac{2C_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4}}{5 \cdot V_{\text{KMnO}_4}}, \text{ где}$$

C_{KMnO_4} — молярная концентрация раствора KMnO_4

$C_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4}$ — молярная концентрация раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$

$V_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4}$ — объем раствора, взятый для титрования

V_{KMnO_4} — объем раствора KMnO_4 , пошедший на титрование

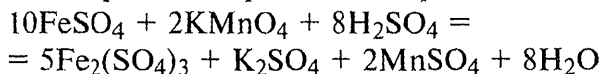
2. Подготовка пробы к анализу

Полученную навеску образца переносят в стаканчик и растворяют в ~20-30 мл 1 М H_2SO_4 (если необходимо, то раствор нагревают). Полученный раствор переносят в мерную колбу, ополаскивают стаканчик дистиллированной водой и переносят промывные воды в ту же колбу, добавляют ~30 мл 1 М H_2SO_4 и доводят до метки дистиллированной водой.

3. Определение содержания FeO в образце

10 мл полученного раствора переносят в колбу для титрования, добавляют 10 мл 1 М H_2SO_4 и 2 мл 2 М H_3PO_4 и титруют раствором KMnO_4 до появления бледно-розовой окраски раствора, не исчезающей ~1 мин. Замеряют объем V' мл — KMnO_4 , израсходованный на титрование.

Титрование протекает по реакции:



Расчет проводят по формуле:

$$m_{\text{FeO}} = \frac{5C_{\text{KMnO}_4} \cdot V'_{\text{KMnO}_4} \cdot 72}{1000} \cdot \frac{V_{\text{колбы}}}{V_{\text{пипетки}}} \cdot \frac{100}{m_{\text{навески}}} (\%),$$

где 72 — молярная масса эквивалента FeO.

ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

4. Определение содержания Fe_2O_3 в образце

10 мл раствора, взятого из мерной колбы, переносят в колбу с клапаном Бунзена, добавляют 20 мл 1 М H_2SO_4 , 1 гранулу металлического Zn и нагревают до полного восстановления ионов Fe(III). Полноту восстановления проверяют, поместив одну каплю раствора на часовое стекло и добавив 1-2 кристалла NH_4CNS . Если восстановление не завершилось, то раствор окрасится в кроваво-красный цвет. Раствор охлаждают, добавляют 10 мл 1М H_2SO_4 , 2 мл 2М H_3PO_4 и титруют раствором перманганата до бледно-розовой окраски, устойчивой примерно минуту. Замеряют объем V'' $KMnO_4$, пошедший на титрование.

Расчет проводят по формуле:

$$m_{Fe_2O_3} = \frac{5C_{KMnO_4} \cdot (V''_{KMnO_4} - V'_{KMnO_4}) \cdot 160}{1000} \cdot \frac{V_{\text{колбы}}}{2 V_{\text{титетки}}} \cdot \frac{100}{m_{\text{навески}}} (\%),$$

где $160/2$ — молярная масса эквивалента Fe_2O_3 .

Назначение смеси Циммермана-Рейнгарда:

Смесь используется для титрования в присутствии хлорид-ионов.

H_2SO_4 — среда, предотвращает гидролиз Fe(III).

H_3PO_4 — связывает ионы Fe(III) в бесцветный комплекс и катализирует процесс.

$MnSO_4$ — ингибитор окисления хлорид-ионов и катализатор процесса.

ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

Задание

В восьми пробирках находятся следующие соединения: бутанон, бутанол-2, 1-бромбутан, циклогексанол, циклогексанон, бромбензол, диэтилоксалат и этилацетат.

1. Предложите схему определения указанных соединений с применением минимального числа выбранных вами химических реагентов.

2. Используя приведенные ниже реактивы, определите вещества, находящиеся в пробирках, напишите, где это возможно, уравнения соответствующих реакций.

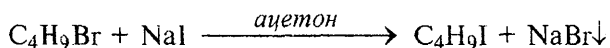
Реагенты: водный раствор гидроксида калия, водный раствор перманганата калия, водный раствор иода, раствор иодида натрия в ацетоне, водно-спиртовой раствор сернокислового 2,4-динитрофенилгидразина (2,4-ДНФГ), медная проволока.

Оборудование: пробирки, газовая горелка.

Решение

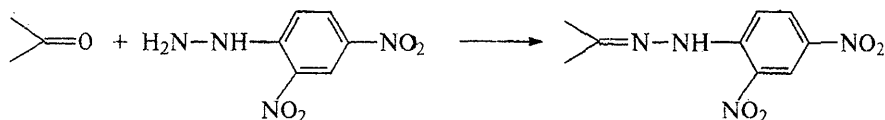
1. Галогенпроизводные можно определить пробой Бейльштейна. Для этого свежeproкаленную медную проволоку погружают в пробирку с веществом и затем вносят в бесцветное (несветящееся) пламя газовой горелки. Образующиеся при сгорании летучие галогениды меди окрашивают пламя в зеленовато-голубой цвет.

2. Отличить 1-бромбутан от бромбензола можно реакцией Финкельштейна. При действии иодида натрия в ацетоне на 1-бромбутан легко идет замещение брома на иод и наблюдается выпадение нерастворимого в ацетоне белого осадка бромида натрия. Нуклеофильное замещение галогена в ароматическом ядре (бромбензол) в данных условиях не происходит.

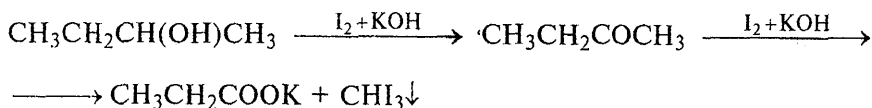


ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

3. Обнаружить кетоны можно реакцией с 2,4-ДНФГ. В обоих случаях наблюдается выпадение желто-оранжевого осадка соответствующего динитрофенилгидразона.

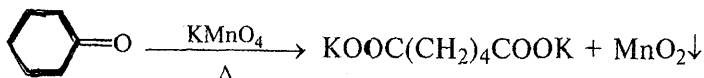
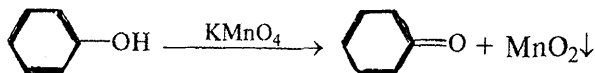


4. Различить два кетона, а также обнаружить бутанол-2 позволяет галоформная реакция. Известно, что метилкетоны и спирты, окисляющиеся до метилкетонов, при их обработке водным раствором иода и щелочи вступают в данную реакцию с образованием желтоватого осадка иодоформа.



5. Различить циклогексанол, диэтилоксалат и этилацетат можно по их реакции с перманганатом калия:

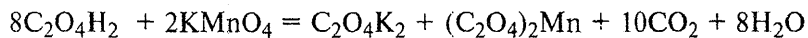
а) Циклогексанол реагирует с перманганатом калия уже при комнатной температуре с образованием коричневого осадка диоксида марганца. Циклогексанол при этом окисляется до кетона. При нагревании возможно дальнейшее окисление циклогексанона с расщеплением цикла и образованием производных адипиновой кислоты.



б) Диэтилоксалат окисляется перманганатом калия, при этом раствор обесцвечивается за счет образования ионов Mn^{+2} . Данный процесс обусловлен наличием свободной щавелевой кислоты (вследствие частичного гидролиза сложного эфира), сильными

ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

восстанавливающими свойствами производных щавелевой кислоты, а также тем, что перманганат калия взят в недостатке. При добавлении к смеси избытка KMnO_4 наблюдается образование коричневого осадка MnO_2 .



в) Этилацетат в данных условиях не окисляется.

	бром-бензол	1-бром-бутан	бутанон	цикло-гексанон	бутанол-2	цикло-гексанол	диэтил-оксالات	этил-ацетат
Сu, горелка	+	+	—	—	—	—	—	—
NaI в ацетоне	—	+ NaBr↓						
2,4-ДНФГ			+↓	+↓	—	—	—	—
I ₂ +KOH			+ CHI ₃ ↓	—	+ CHI ₃ ↓	—	—	—
KMnO ₄						+ MnO ₂ ↓	+ (обесцв.)	—