

ВСЕРОССИЙСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА
ШКОЛЬНИКОВ

Пятый (заключительный) этап

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ТУР

Казань
22-27 апреля 1997 г.

Авторы: Могак НИ.
Бистрова ОН
Ахметова ГЗ
Багаутдинова ДБ
Кохан НВ
Свирищевская Г.Г.

ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

Задание 1.

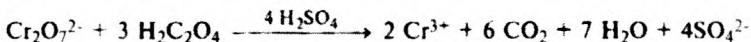
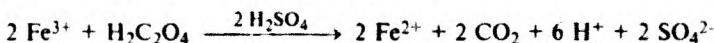
Работая в химической лаборатории с неорганическими веществами: солями железа, хрома, алюминия и серебра, а также иодом, студент испачкал халат. Идентифицируйте пятна и с помощью имеющихся на столе реагентов выведите пятна с халата.

Приведите уравнения реакций, которые при этом протекают.

Реагенты: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaOH , HCl , Na_2CO_3 , I_2 в KI , H_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, мыльный порошок, кусок ткани с пятнами.

Решение

Уравнения реакций:



Ag^+ + мыло + вода

Задание 2.

Определите количественный состав смеси солей $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в выданной точной навеске, используя имеющееся на рабочем столе оборудование.

Составьте план работы.

Оборудование: весы, сушильный шкаф, эксикатор.

Решение

Обозначим через $m_{\text{смеси}}$ массу исходной навески солей (г)

$m'_{\text{смеси}}$ массу навески солей после удаления

кристаллизационной воды (г)

Пятый этап Олимпиады-97

Экспериментальный тур

ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

тогда $m_{H_2O} = m_{\text{смеси}} - m'_{\text{смеси}}$ — общая масса кристаллизационной воды

Если $m_{CoSO_4 \cdot 7H_2O}$ — масса соли кобальта в исходной навеске (г)

то $m_{Na_2CO_3 \cdot 10H_2O} = m_{\text{смеси}} - m_{CoSO_4 \cdot 7H_2O}$ (г)

Далее обозначим массу кристаллизационной воды в исходной навеске соли кобальта через m'_{H_2O} , тогда масса кристаллизационной воды в соде равна ($m_{H_2O} - m'_{H_2O}$)

Составим две пропорции

для $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ ($M = 281$)	для $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ ($M' = 286$)
281 г — 126 г (H_2O)	286 г — 180 г (H_2O)
$m_{CoSO_4 \cdot 7H_2O} - m'_{H_2O}$	$(m_{\text{смеси}} - m_{CoSO_4 \cdot 7H_2O}) - (m_{H_2O} - m'_{H_2O})$

Решая пропорции, получим

$$m_{CoSO_4 \cdot 7H_2O} = \frac{281 \cdot m'_{H_2O}}{126} \quad (1)$$

$$m_{\text{смеси}} - m_{CoSO_4 \cdot 7H_2O} = \frac{286(m_{H_2O} - m'_{H_2O})}{180} = \frac{143(m_{H_2O} - m'_{H_2O})}{90} \quad (2)$$

Подставляя (1) во (2) и решая относительно m'_{H_2O} находим массу кристаллизационной воды в $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, а затем массу самой соли.

ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

Задание

- 1 этап Вам предстоит синтезировать бензальанилин. Предложите самую короткую схему синтеза и напишите уравнения реакций.
- 2 этап Получив соответствующие реагенты, откорректируйте свою схему синтеза и уравнения реакций.
- 3 этап Проведите синтез бензальанилина по предложенной Вам методике. Проверьте чистоту полученного продукта по температуре плавления и на пластинке "Силуфол". Рассчитайте выход продукта.

Реагенты: бензальдегид, 10,6 грамма, $\rho^{20} = 1,0498$ г/мл

анилин, 9,3 грамма, $\rho^{20} = 1,0220$ г/мл

спирт этиловый 25 мл

Раствор для ТСХ (элюент): этанол : ацетон : тетрахлорметан = 1 : 1 : 2,10 мл.

Оборудование: стакан химический 100 мл, плоскодонная колба 100 мл — 2 шт., воронка Бюхнера, склянка Бунзена — одна на рабочую группу из 6 человек, стакан для ТСХ — один на двух работающих, проявлочная камера — одна на рабочую группу из 6 человек, водяная баня, прибор для определения температуры плавления — один на двух работающих, стеклянные капилляры — 2 штуки, стеклянные палочки — 2 штуки, пробирки для приготовления раствора вещества для ТСХ, пипетка.

Методика синтеза

В стакан ёмкостью 100 мл вносят 10,6 г бензальдегида и при энергичном перемешивании стеклянной палочкой постепенно добавляют 9,3 г анилина. (Запишите свои наблюдения).

Реакционную массу выдерживают 15 минут, при комнатной температуре и при перемешивании приливают 25 мл этилового спирта. Раствор выдерживают 10 минут при комнатной температуре. Для кристаллизации стакан с реакционной массой помещают в баню со льдом

ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

на 30 минут. Выпавшие кристаллы отфильтровывают вакуумным фильтрованием на воронке Бюхнера и высушивают на воздухе. Определяют температуру плавления полученного продукта.

Методика определения температуры плавления**1. Определяют приблизительную температуру плавления.**

1.1. Первоначально определяют ориентировочную температуру плавления, нагревая прибор с большой скоростью ($8-10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$)

1.2. Фиксируют температуру, при которой начинает появляться жидккая фаза в образце.

1.3. Фиксируют температуру, при которой полностью исчезает твердая фаза.

1.4. Определяют ориентировочный температурный интервал плавления:

$$\text{T.пл.(нач.) } ^{\circ}\text{C} - \text{T.пл.(кон.) } ^{\circ}\text{C}.$$

2. Определяют точное значение температуры плавления.

2.1. Заполняют веществом новый капилляр. Нагрев ведут со скоростью $1-2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин.}$, начиная с температуры на $15-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ меньшей, чем приблизительная температура плавления.

2.2. Фиксируют начальную и конечные температуры плавления.

2.3. Определяют точный температурный интервал плавления:

$$\text{T.пл.(нач.) } ^{\circ}\text{C} - \text{T.пл.(кон.) } ^{\circ}\text{C}.$$

3. Делают вывод о степени чистоты полученного продукта, сопоставляя экспериментальное значение температуры плавления с литературными данными. ($\text{T пл.} = 52\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Идентификация бензальанилина методом ТСХ

1. Приготовить в пробирке насыщенный раствор бензальанилина (1 мл элюента).

2. Остро отточенным карандашом на полоске силуфоловой фольги (со стороны рабочего слоя) провести тонкую линию на расстоянии 1 см

ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

от края полоски (ВНИМАНИЕ – нанося линии, старайтесь не повредить рабочий слой силуфоловой фольги).

3. Пипеткой осторожно нанести каплю раствора из п.1. с центром на отчерченной линии (ВНИМАНИЕ – не касайтесь пипеткой рабочего слоя фольги, диаметр пятна – не более 0,6 см).

4. Погрузить полоску в стакан с элюентом так, чтобы нанесенное пятно находилось выше уровня элюента.

5. Прикрыть стакан фильтровальной бумагой, выдержать время так, чтобы фронт элюента поднялся на 2/3 длины полоски.

6. Извлечь полоску из стакана, просушить на воздухе в течение 5 мин.

7. Внести полоску бумаги в проявочную камеру (закрытая колба с кристалликами йода) на 1-1,5 минуты.

8. Взять проявленную полоску и определить R_f (Величина R_f определяется как отношение расстояния, пройденного центром пятна вещества к расстоянию, пройденному фронтом растворителя).

9. Сравнить полученное значение R_f с данными R_f аутентичной пробы. ($R_f = 0,9$.).

•Оформите отчет.

•Рассчитайте практический выход продукта.

•Запишите уравнение протекающей реакции. К какому классу реакций она относится?



Реакция относится к реакциям замещения карбонильного кислорода (реакция конденсации).

•Чем объясняется отличие температуры плавления от теоретического?

Более низкое значение температуры плавления образца по сравнению с теоретическим объясняется тем, что:

а) продукт плохо высушен

б) продукт загрязнен исходными реагентами

•На каких физико-химических законах основан принцип ТСХ?

Принцип ТСХ основан на сорбции и десорбции различных классов веществ на твердом сорбенте.

ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

Задание 1.

В четырех пронумерованных пробирках находятся водные растворы следующих кислот: аскорбиновой, лимонной, серной и азотной. Установите состав содержимого каждой из пробирок, пользуясь имеющимися на столе реактивами и оборудованием. Напишите уравнения соответствующих реакций.

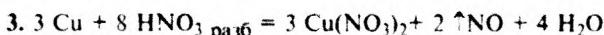
Реагенты: раствор I_2 в KI , раствор $BaCl_2$, Cu (стружка)

Оборудование: пробирки, водяная баня.

Решение

Определение проводят по схеме:

реагенты	кислоты			
	Аскорбиновая	Лимонная	Серная	Азотная
I_2 в KI	обесцвечивание			
$BaCl_2$			↓ белый	
Cu (стружка). нагрев				голубой раствор

**Задание 2.**

Установите массовую долю витамина С (аскорбиновой кислоты) и лимонной кислоты в составе сухого концентрата для приготовления прохладительного напитка, если в Вашем распоряжении имеются:

Реагенты: Титрованные растворы $NaOH$, I_2 , $Na_2S_2O_3$.

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

метиловый оранжевый — ΔpH 3,1-4,4

крахмал

ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

Оборудование: бюретка 25 мл, пипетка 20 или 25 мл, мерная колба 200 или 250 мл, конические колбы 250 мл, воронка, резиновая груша.

Методика суммарного определения кислот

Выданную навеску концентрата количественно переносят в мерную колбу, растворяют в дистиллированной воде, доводят до метки и тщательно перемешивают.

Отбирают аликвотную порцию раствора (20 или 25 мл) в коническую колбу, добавляют 1-2 капли фенолфталеина и титруют раствором щелочи до появления устойчивой розовой окраски. Титрование повторяют 2-3 раза.

При этом протекают реакции:



Учитывая соотношение реагирующих веществ, расчет производят по следующей формуле:

$$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6} + n_{\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7}$$

где n — число молей эквивалентов соответствующих веществ

$$\text{или } \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{1000} \cdot \frac{V_{\text{колбы}}}{V_{\text{пипетки}}} = \frac{m_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6}}{176} + \frac{m_{\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7}}{191/3} \quad (1)$$

где C_{NaOH} — концентрация раствора NaOH (моль/литр)

V_{NaOH} — объем NaOH , пошедший на титрование кислот,

$m_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6}$ и $m_{\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7}$ — навески кислот (г)

$M_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6} = 176$ и $M_{\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7} = 191$ — молярные массы кислот

Методика определения аскорбиновой кислоты

Отбирают новую аликвотную порцию того же раствора в коническую колбу для титрования, добавляют 20 мл раствора иода и титруют раствором тиосульфата до светло-желтой окраски. Добавляют 1-2 капли

ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

индикатора — крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски. Повторяют титрование 2-3 раза.

При этом протекают реакции:



Расчет содержания аскорбиновой кислоты проводят по формуле:

$$m_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6} = \frac{C(\text{V}_2)_{\text{I}_2} \cdot V_{\text{I}_2} - C(\text{V}_1)_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{1000} \cdot \frac{V_{\text{колбы}}}{V_{\text{пипетки}}} \cdot \frac{176}{2} \text{ (г)} \quad (2)$$

где $C(\text{V}_2)_{\text{I}_2}$ и $C(\text{V}_1)_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ — концентрации растворов иода и тиосульфата

V_{I_2} и $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ — объемы соответствующих растворов, используемых при титровании

Подставляя численное значение $m_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6}$ в формулу (1) находят $m_{\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2}$,

