

ВСЕРОССИЙСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА
ШКОЛЬНИКОВ

Пятый (заключительный) этап

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ТУР

Рязань

20-27 апреля 1999 г.

Авторы заданий экспериментального тура:

Саморукова О.Л., Свищевская 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 (0,5М).

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 слиянием 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 HCl. 0,1 М NaOH.

Индикаторы фенолфталеин ΔрН 8,0-10,0
метиловый оранжевый ΔрН 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 аликовтные 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 аликовтной 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 железо (II) ~~оксида~~ (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-Рейнгардта, 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 M), $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ (0,025 M), H_2SO_4 (1 M), H_3PO_4 (2 M),

Zn -металлический, NH_4SCN — кристаллический.

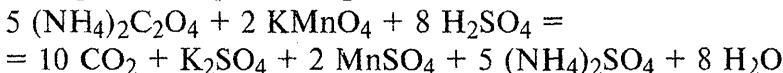
Оборудование: Бюretка на 25 мл, мерная колба на 100 или 50 мл, пипетка Мора соответственно на 10 или 5 мл, колбы для титрования — 2 шт., колба с клапаном Бунзена, часовое стекло, воронка, глазная пипетка, термостойкий стакан ~50 мл, электроплитка.

*Решение**Определение концентрации раствора $KMnO_4$*

В колбу для титрования помещают 10 мл раствора 0,025 M $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$, добавляют 10 мл 1 M H_2SO_4 , нагревают до ~70–80 °C 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

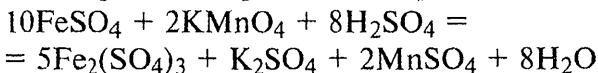
2. Подготовка пробы к анализу

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:

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

где 160 — 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 реагенты, определите вещества, находящиеся в пробирках, напишите, где это возможно, уравнения соответствующих реакций.

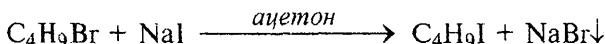
Реагенты: водный раствор гидроксида калия, водный раствор перманганата калия, водный раствор иода, раствор иодида натрия в ацетоне, водно-спиртовый раствор сернокислого 2,4-динитрофенилгидразина (2,4-ДНФГ), медная проволока.

Оборудование: пробирки, газовая горелка.

Решение

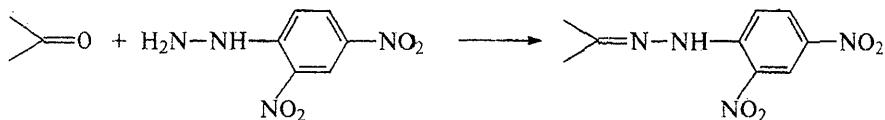
1. Галогенипроизводные можно определить пробой Бейльштейна. Для этого свежепрокаленную медную проволоку погружают в пробирку с веществом и затем вносят в бесцветное (несияющееся) пламя газовой горелки. Образующиеся при сгорании летучие галогениды меди окрашивают пламя в зеленовато-голубой цвет.

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.

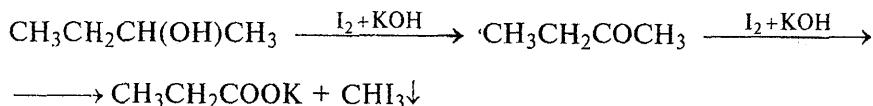


ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

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

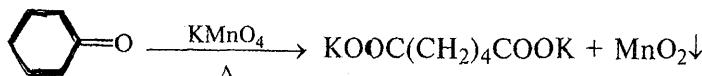
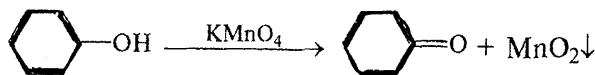


4. Различить два кетона, а также обнаружить бутанол-2 позволяет галоформная реакция. Известно, что метилкетоны и спирты, окисляющиеся до метилкетонов, при их обработке водным раствором иода и щелочи вступают в данную реакцию с образованием желтоватого осадка иодоформа.



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

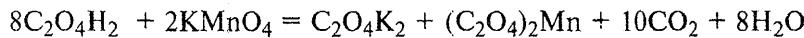
а) Циклогексанол реагирует с перманганатом калия уже при комнатной температуре с образованием коричневого осадка диоксида марганца. Циклогексанол при этом окисляется до кетона. При нагревании возможно дальнейшее окисление циклогексанона с расщеплением цикла и образованием производных adipиновой кислоты.



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-оксалат	этил-ацетат
Cu, горелка	+	+	-	-	-	-	-	-
NaI в ацетоне	-	+ NaBr↓						
2,4-ДНФГ			+↓	+↓	-	-	-	-
I ₂ +KOH			+ CHI ₃ ↓	-	+ CHI ₃ ↓	-	-	-
KMnO ₄						+ MnO ₂ ↓ (обесцв.)	+	-