

ЗАДАНИЯ

ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

Для обеспечения процессов жизнедеятельности растений, животных и человека большое значение имеет рН воды, почвы. Напомним, что $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$, где $[\text{H}^+]$ – равновесная концентрация ионов водорода, которая в водном растворе связана с концентрацией гидроксид-ионов следующим образом: $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14}$; в нейтральной среде $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ М и $\text{pH} = 7$, в кислой – $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ и $\text{pH} < 7$, в щелочной – $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ и $\text{pH} > 7$. В зависимости от рН почвы на ней будут расти различные виды растений, что учитывается агрономами при посадках сельскохозяйственных культур. При этом почвы могут подщелачиваться или подкисляться специальными удобрениями. Кровь человека также имеет определенное значение рН.

Величина рН, а также способность воды или почвы поддерживать постоянное значение рН при изменении внешних условий определяются таким параметром, как общая щёлочность. Общая щёлочность воды определяется суммой содержащихся в ней анионов OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} . Поэтому необходимо уметь определять наличие и концентрацию этих анионов в водах разного типа.

Теоретические вопросы

1. Объясните, почему присутствие в растворе ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} обуславливает щелочную реакцию среды? Приведите уравнения реакций, подтверждающие Ваш ответ.
2. Почему раствор, содержащий анионы HCO_3^- и CO_3^{2-} , сохраняет примерно постоянное значение рН при добавлении в него небольших количеств сильной кислоты или сильного основания? Ответ проиллюстрируйте соответствующими уравнениями реакций.
3. Напишите уравнения реакций (в молекулярном и сокращенном молекулярно-ионном виде), протекающих при титровании соляной кислотой с метиловым оранжевым и фенолфталеином следующих соединений: NaOH , Na_2CO_3 и NaHCO_3 .

Эксперимент

В данной работе Вам предлагается определить общую щёлочность образца воды. Используя имеющиеся на столе реактивы и оборудование, проанализируйте выданный Вам образец воды и определите его щёлочность, качественный состав и концентрацию анионов (моль/л) с точностью до 0.001 моль/л. Результаты занесите в колонку «Полученное

значение» таблицы 1, которая вклеена в Ваш рабочий журнал. В ячейке, соответствующей отсутствующему компоненту, поставьте прочерк.

Установление состава смесей указанных ионов основано на титровании соляной кислотой с двумя индикаторами – метиловым оранжевым и фенолфталеином.

Области перехода кислотно-основных индикаторов

Индикатор	рН														
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Метиловый оранжевый	красная			3,0–4,4 оран- жевая		желтая									
Фенолфталеин	бесцветная								8,1–9,8		розовая				

Реактивы: 0,10 М HCl, растворы индикаторов в капельницах: метиловый оранжевый, фенолфталеин.

Оборудование: пипетка Мора (10 мл), бюретка (25 мл), воронка для бюретки, конические колбы для титрования (100 мл) – 3 шт.

Методика выполнения титрования

Бюретку заполняем раствором кислоты. Из склянки с анализируемым образцом воды отбираем аликвоту 10 мл и переносим в колбу для титрования. Добавляем индикатор фенолфталеин, 2–3 капли (раствор должен быть светло-розовым) и титруем до обесцвечивания раствора. Записываем объем кислоты (V_1), израсходованный на титрование с индикатором фенолфталеином. В этот же раствор добавляем индикатор метиловый оранжевый, 2–3 капли и продолжаем титровать. Титруем до изменения окраски раствора от желтой к оранжевой. Записываем объем кислоты (V_2), израсходованный на титрование с индикатором метиловым оранжевым. Повторяем всю процедуру до получения трех сходящихся результатов, которые усредняем.

Расчет результатов титрования

По результатам титрования определяем щелочность раствора и содержание каждого из компонентов.

Расчет общей щелочности воды (A) проводят по формуле:

$$A = (V_1 + V_2) \cdot C(\text{HCl}) / V_{\text{п}} \text{ (моль/л)},$$

где

V_1 – объем кислоты, израсходованный на титрование с фенолфталеином, мл

V_2 – объем кислоты, израсходованный на титрование с метиловым оранжевым, мл

$C(\text{HCl})$ – концентрация кислоты, моль/л

$V_{\text{п}}$ – объем пипетки, 10 мл

При титровании могут реализоваться три различные ситуации: $V_1 = V_2$, $V_1 < V_2$ и $V_1 > V_2$. В зависимости от этого, расчет количественного содержания компонентов раствора проводят по следующим формулам:

1. Если $V_1 = V_2$, то в воде содержится только CO_3^{2-}

$$C(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V_1}{V_{\text{п}}} \text{ (моль/л),}$$

где

$C(\text{CO}_3^{2-})$ – концентрация карбонат-ионов в анализируемом растворе, моль/л

$C(\text{HCl})$ – концентрация кислоты, моль/л

V_1 – объем кислоты, израсходованный на титрование с индикатором фенолфталеином, мл

$V_{\text{п}}$ – объем пипетки, 10 мл

2. Если $V_1 < V_2$, то в воде находятся CO_3^{2-} и HCO_3^- .

При этом для расчета концентрации карбонат-ионов используется формула, аналогичная случаю 1. Концентрацию гидрокарбонат-ионов можно рассчитать по следующей формуле:

$$C(\text{HCO}_3^-) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot (V_2 - V_1)}{V_{\text{п}}} \text{ (моль/л),}$$

где

$C(\text{HCO}_3^-)$ – концентрация гидрокарбонат-ионов в анализируемом растворе, моль/л

$C(\text{HCl})$ – концентрация кислоты, моль/л

V_1 – объем кислоты, израсходованный на титрование с индикатором фенолфталеином, мл

V_2 – объем кислоты, израсходованный на титрование с индикатором метиловым оранжевым, мл

$V_{\text{п}}$ – объем пипетки, 10 мл

3. Если $V_1 > V_2$, то в воде находятся CO_3^{2-} и OH^- .

При этом для расчета концентрации карбонат-ионов используется формула, аналогичная случаю 1. Концентрацию гидроксид-ионов можно рассчитать по следующей формуле:

$$C(\text{OH}^-) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot (V_1 - V_2)}{V_{\text{п}}} \text{ (моль/л),}$$

где

$C(\text{OH}^-)$ – концентрация гидроксид-ионов в анализируемом растворе, моль/л

$C(\text{HCl})$ – концентрация кислоты, моль/л

V_1 – объем кислоты, израсходованный на титрование с индикатором фенолфталеином, мл

V_2 – объем кислоты, израсходованный на титрование с индикатором метиловым оранжевым,
мл

$V_{\text{п}}$ – объем пипетки, 10 мл

ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

В результате проведения спелеологической экспедиции глубоко в пещере ученые обнаружили странную, по-видимому, давно заброшенную, лабораторию. При исследовании предметов, находящихся внутри лаборатории был найдена таблица, в которой каждой букве алфавита была сопоставлена формула химического соединения. Также на столе стоял штатив с серией пронумерованных плотно закрытых пробирок с растворами. Ученые-спелеологи поняли, что перед ними не что иное, как «химический шифр» и в последовательности пробирок с растворами зашифровано некое кодовое слово, и чтобы его расшифровать, нужно только узнать, раствор какого соединения находится в каждой из пробирок.

Вам предлагается помочь ученым в решении этой задачи. Для этого с использованием имеющихся в Вашем распоряжении реактивов и оборудования установите, раствор какого соединения находится в каждой из пробирок перед Вами.

Прежде чем начать эксперимент, заполните таблицы 1 и 2 (бланки для заполнения лежат отдельно на Вашем рабочем месте):

Таблица 1. Продукты взаимодействия катионов с добавляемыми анионами

Катионы	Добавляемые анионы	
	$\text{Na}_2\text{S} (\text{S}^{2-})$	$\text{NaOH} (\text{OH}^-)$
H^+		
NH_4^+		
Na^+		
Mg^{2+}		
Cd^{2+}		
Cu^{2+}		
Zn^{2+}		
Co^{2+}		
Ni^{2+}		
Al^{3+}		
Fe^{3+}		

Таблица 2. Продукты взаимодействия анионов с добавляемыми катионами

Добавляемые катионы	Анионы		
	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Ba^{2+})			
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Pb^{2+})			

В каждой клетке таблицы 1 запишите формулу и характерные признаки (цвет, запах) осадка (↓) или газа (↑). В каждой клетке таблицы 2 – формулу и цвет осадка (↓). Если реакции или видимых изменений нет, поставьте прочерк.

Затем начинайте выполнение эксперимента, кратко записывая в клетки таблицы 3 (бланк которой Вы также можете найти на рабочем месте) наблюдаемые явления, например:

- выделяется осадок (↓) такого-то цвета,
- выделение пузырьков газа (↑), такого-то запаха,
- изменение цвета раствора,
- ничего не наблюдается (–)....

Таблица 3

№ пробирки	Добавленные реагенты				Идентифицированное вещество			Буква**
	На катион		На анион		Катион*	Анион*	Формула вещества	
	Na_2S (S^{2-})	NaOH (OH^-)	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Ba^{2+})	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Pb^{2+})				
1								
2								
3								
4								
5								
6								
7								

* обнаружение каждого катиона или аниона обоснуйте письменно в рабочем журнале

** буква определяется, исходя из таблицы 4 для дешифровки:

Таблица 4

	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-
H^+	А	Б	В
NH_4^+	Г	Д	Е
Na^+	Ё	Ж	З
Mg^{2+}	И	Й	К
Cd^{2+}	Л	М	Н
Cu^{2+}	О	П	Р
Zn^{2+}	С	Т	У
Co^{2+}	Ф	Х	Ц
Ni^{2+}	Ч	Ш	Щ
Al^{3+}	Ъ	Ы	Ь
Fe^{3+}	Э	Ю	Я

Запишите буквы в порядке нумерации пробирок, узнайте и запишите кодовое СЛОВО:

...

Какие анаграммы (слова, получаемые из данного путем перестановки букв), представляющие собой химические термины (названия соединений, минералов и т. д.), можно составить из расшифрованного Вами кодового слова? Запишите их:

...

...

Реактивы:

NaOH , Na_2S , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, универсальная индикаторная бумага

Оборудование:

Штатив для пробирок, чистые пробирки, водяная баня

ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

В десяти пронумерованных пробирках находятся следующие вещества: бензойная кислота, *транс*-3-фенилпропеновая кислота, 2-аминобензойная кислота, 2-гидроксибензойная кислота, *цис*-бутендиовая кислота (*цис*-этилендикарбоновая кислота), бензамид (амид бензойной кислоты), 1,4-дигидроксибензол, 2-аминофенол, 1,2-диаминобензол (*о*-фенилендиамин) и *транс*-дифенилэтилен.

Задание:

1. Ответьте на следующие вопросы:

- а) Изобразите структурные формулы всех определяемых веществ.
 - б) Какие из определяемых веществ имеют тривиальные названия? Приведите эти названия.
 - в) Какие из данных карбоновых кислот наиболее сильные, какие наиболее слабые? Ответ поясните.
2. Предложите план определения указанных веществ с использованием только тех реактивов, которые имеются на рабочем столе.
3. Используя находящиеся на столе реактивы и оборудование, определите вещества в пробирках. Опишите ход определения. Напишите уравнения реакций, на основании которых произведено определение каждого вещества.

Реактивы: дистиллированная вода, 10 % водные растворы NaOH, NaHCO₃, HCl, 1 % водный раствор KMnO₄, 2 % раствор брома в воде.

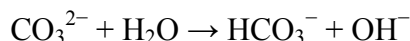
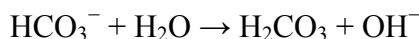
Оборудование: штатив с пробирками (10 шт.), капельницы с растворами реактивов (6 шт.), шпатель, водяная баня.

РЕШЕНИЯ

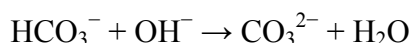
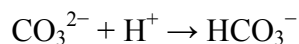
ДЕВЯТЫЙ КЛАСС (О.Л. Саморукова, В.В. Апяри)

Ответы на теоретические вопросы

1. Щелочная реакция среды растворов гидрокарбонатов и карбонатов обусловлена гидролизом анионов слабых кислот:

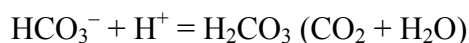
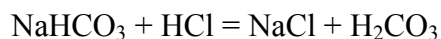
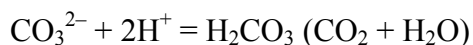
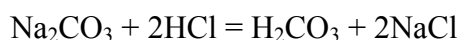
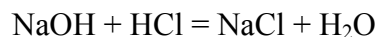


2. При добавлении к раствору, содержащему анионы HCO_3^- и CO_3^{2-} , сильной кислоты или основания протекают, соответственно, следующие реакции кислотно-основного взаимодействия:

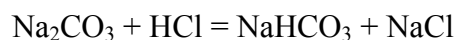
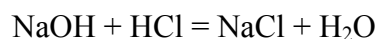


В этих реакциях ионы H^+ и OH^- , отвечающие за изменение pH раствора, расходуются (превращаются, соответственно, в более слабую кислоту или основание). Поэтому pH раствора изменяется мало.

3. Установление количественного состава смесей указанных ионов основано на титровании соляной кислотой с двумя индикаторами – метиловым оранжевым и фенолфталеином. Титрование с метиловым оранжевым протекает до воды или угольной кислоты:



Титрование с фенолфталеином протекает до воды или гидрокарбоната натрия:



Эксперимент

Ниже приведен один из возможных вариантов решения задачи для случая смеси, содержащей 0,050 М Na_2CO_3 и 0,030 М NaHCO_3 :

Бюретку заполняем раствором кислоты. Отбираем 10 мл выданного раствора и переносим в колбу для титрования. Добавляем индикатор фенолфталеин 2–3 капли (наблюдаем появление розовой окраски) и титруем до обесцвечивания раствора. Записываем объем кислоты (V_1), израсходованный на титрование с индикатором фенолфталеином. В этот же раствор добавляем 2–3 капли индикатора метиловый оранжевый и продолжаем титровать до перехода окраски из желтой в оранжевую. Записываем объем кислоты (V_2), израсходованный на титрование с индикатором метиловым оранжевым. Повторяем титрование до получения трех сходящихся результатов.

Результаты титрования:

V_1 , мл:	4,9	5,0	5,1	$V_{1, \text{cp}} = 5,0$ мл
V_2 , мл:	7,8	8,1	8,1	$V_{2, \text{cp}} = 8,0$ мл

Вычислим значение общей щелочности по суммарному объему титранта, пошедшего на титрование 10 мл выданного раствора:

$$A = \frac{C(\text{HCl}) \cdot (V_1 + V_2)}{V_{\text{н}}} = \frac{0,1 \text{ М} \cdot (5,0 \text{ мл} + 8,0 \text{ мл})}{10 \text{ мл}} = 0,130 \text{ М}$$

Установим качественный состав пробы и найдем концентрации анионов:

Видим, что $V_1 < V_2$, что соответствует случаю 2 из описанных в условии, поэтому данная вода содержит карбонат- и гидрокарбонат-ионы. Произведем расчет их концентрации по соответствующим формулам:

$$C(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V_1}{V_{\text{н}}} = \frac{0,1 \text{ М} \cdot 5,0 \text{ мл}}{10 \text{ мл}} = 0,050 \text{ М}$$

$$C(\text{HCO}_3^-) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot (V_2 - V_1)}{V_{\text{н}}} = \frac{0,1 \text{ М} \cdot (8,0 \text{ мл} - 5,0 \text{ мл})}{10 \text{ мл}} = 0,030 \text{ М}$$

Система оценивания

1. За обоснованное объяснение, почему присутствие в растворе ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} обуславливает щелочную реакцию среды – **1 балл**
За соответствующие уравнения реакций – по 0,5 балла = **1 балл**

2. За обоснованное объяснение, почему раствор, содержащий анионы HCO_3^- и CO_3^{2-} , сохраняет примерно постоянное значение pH при добавлении в него небольших количеств сильной кислоты или сильного основания – **1,5 балла**

За соответствующие уравнения реакций – по 0,5 балла = **1 балл**

3. За уравнения реакций, протекающих при титровании – по 1 баллу (за молекулярное) и по 0,5 баллов (за сокращенное молекулярно-ионное) = **7,5 баллов**

4. За расчет общей щелочности (как таковой, невзирая на погрешность) – **2 балла**

5. За определение концентраций ионов:

Критерием оценки являются абсолютные величины разности (Δc , моль/л) между реальными значениями концентраций анионов и величинами, полученными участником, **независимо для каждого аниона**, в соответствии со следующей таблицей:

Δc , моль/л	Баллы
$\leq 0,002$	18
0,002 – 0,004	17
0,004 – 0,006	16
0,006 – 0,010	12
0,010 – 0,015	8
$> 0,015$	6
Анион определен неправильно	6

Полученные по каждому аниону баллы суммируются.

ИТОГО: 50 баллов

ДЕСЯТЫЙ КЛАСС (В.В. Апяри, О.В. Архангельская)

Заполненные таблицы 1 и 2:

Таблица 1. Продукты взаимодействия катионов с добавляемыми анионами

Катионы	Добавляемые анионы	
	$\text{Na}_2\text{S} (\text{S}^{2-})$	$\text{NaOH} (\text{OH}^-)$
H^+	$\text{H}_2\text{S}\uparrow$ запах тухлых яиц	–
NH_4^+	–	$\text{NH}_3\uparrow$ резкий запах
Na^+	–	–
Mg^{2+}	$\text{MgS}\downarrow$ бел.	$\text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow$ бел.
Cd^{2+}	$\text{CdS}\downarrow$ желт.	$\text{Cd}(\text{OH})_2\downarrow$ бел.
Cu^{2+}	$\text{CuS}\downarrow$ черн.	$\text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow$ голуб.
Zn^{2+}	$\text{ZnS}\downarrow$ бел	$\text{Zn}(\text{OH})_2\downarrow$ бел. раств. в изб.
Co^{2+}	$\text{CoS}\downarrow$ черн.	$\text{Co}(\text{OH})_2\downarrow$ розов. (или синий ↓ основных солей)
Ni^{2+}	$\text{NiS}\downarrow$ черн.	$\text{Ni}(\text{OH})_2\downarrow$ зелен.
Al^{3+}	$\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow$ бел. + $\text{H}_2\text{S}\uparrow$ запах тухлых яиц	$\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow$ бел. раств. в изб.
Fe^{3+}	$\text{FeS}\downarrow$ черн. + $\text{S}\downarrow$ св.-желт.	$\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow$ бурый

Таблица 2. Продукты взаимодействия анионов с добавляемыми катионами

Добавляемые катионы	Анионы		
	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 (\text{Ba}^{2+})$	$\text{BaSO}_4\downarrow$ Бел.	–	–
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 (\text{Pb}^{2+})$	$\text{PbSO}_4\downarrow$ Бел.	–	$\text{PbCl}_2\downarrow$ Бел.

Ниже приведен один из возможных вариантов решения задачи:

Отольем по 1 – 2 мл растворов в чистые пробирки, добавим в каждую пробирку по несколько капель раствора Na_2S . Наблюдаем выделение газа с запахом тухлых яиц (сероводород) в пробирке № 1, осадка не наблюдается, выпадение желтого осадка в пробирке № 2, белого – в пробирках № 3, 6 и 7, черного – в пробирке № 5; в пробирке № 4 видимых изменений не наблюдается. Вывод: в пробирке № 1 – кислота, в пробирке № 2 – соль кадмия, в пробирках № 3, 6 и 7 – соли магния или цинка, в пробирке № 5 – соль меди, кобальта или никеля, в пробирке № 4 – соль аммония или натрия. Солей алюминия в наборе нет, так как

их взаимодействие с сульфидом протекало бы с выпадением осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$ и выделением сероводорода вследствие необратимого гидролиза Al_2S_3 .

Отольем по 1 – 2 мл растворов № 3 – 7 в чистые пробирки, постепенно будем добавлять в каждую пробирку раствор NaOH . Наблюдаем выпадение нерастворимого в избытке щелочи белого осадка в пробирках № 3 и 6, голубого – в пробирке № 5, выпадение и последующее растворение в избытке NaOH белого осадка в пробирке № 7; в пробирке № 4 видимых изменений не наблюдается, при ее нагревании на водяной бане появляется запах аммиака, поднесенная к отверстию пробирки влажная индикаторная бумажка показывает щелочную реакцию. Вывод: в пробирках № 3 и 6 – соли магния, в пробирке № 5 – соль меди, в пробирке № 7 – соль цинка, в пробирке № 4 – соль аммония. Солей железа в наборе нет, так как взаимодействие их со щелочью приводило бы к выпадению бурого осадка гидроксида железа, чего не наблюдается.

Перейдем к обнаружению анионов. Для этого отольем по 1 – 2 мл всех растворов в чистые пробирки, добавим в каждую пробирку по несколько капель раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Наблюдаем выпадение белого осадка в пробирках № 1 и 6. Вывод: в этих пробирках сульфаты.

Отольем по 1 – 2 мл растворов № 2 – 5 и 7 в чистые пробирки, добавим в каждую пробирку $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Наблюдаем выпадение белого осадка во всех пробирках, кроме пробирки № 7. Вывод: в пробирках № 2 – 5 хлориды, в пробирке № 7 – нитрат.

Заполним таблицу:

Таблица 3

№ пробирки	Добавленные реагенты				Идентифицированное вещество			Буква*
	На катион		На анион		Катион**	Анион**	Формула вещества	
	Na_2S (S^{2-})	NaOH (OH^-)	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Ba^{2+})	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Pb^{2+})				
1	↑ запах тухлых яиц	–	↓ белый	–	H^+	SO_4^{2-}	H_2SO_4	А
2	↓ желтый	–	–	↓ белый	Cd^{2+}	Cl^-	CdCl_2	Н
3	↓ белый	↓ белый, нераств. в изб. реагента	–	↓ белый	Mg^{2+}	Cl^-	MgCl_2	К
4	–	запах аммиака при °t	–	↓ белый	NH_4^+	Cl^-	NH_4Cl	Е
5	↓ черный	↓ голубой	–	↓ белый	Cu^{2+}	Cl^-	CuCl_2	Р
6	↓ белый	↓ белый, нераств. в изб. реагента	↓ белый	–	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	MgSO_4	И
7	↓ белый	↓ белый, раств. в изб.	–	–	Zn^{2+}	NO_3^-	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	Т

		реагента						
--	--	----------	--	--	--	--	--	--

СЛОВО:

<i>АНКЕРИТ</i>

 Слова-анаграммы: *КЕРАТИН, КРЕАТИН.*

Система оценивания

1. Заполнение таблиц 1 и 2 (28 клеток по 0,5 балла) – 14 баллов
2. За указание в табл. 1 растворения осадков $Zn(OH)_2$ и $Al(OH)_3$ в избытке $NaOH$ – 2 балла
3. Идентификация (с обоснованием) катионов (по 1,5 балла за каждый) – 10,5 баллов
4. Идентификация (с обоснованием) анионов (по 1,5 балла за каждый) – 10,5 баллов
5. Идентификация веществ в пробирках (по 0,5 балла за каждое) – 3,5 балла
6. Дешифровка кодового слова (по 0,5 балла за каждую букву) – 3,5 балла
7. Слова-анаграммы: 2 слова по 3 балла – 6 баллов

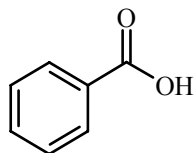
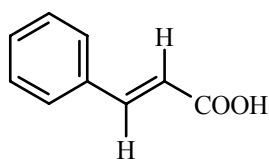
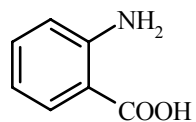
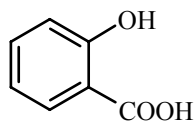
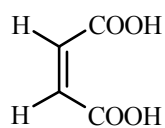
Итого: 50 баллов

ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС (В.И. Теренин)

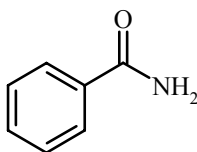
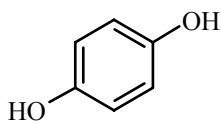
Ответы на вопросы

1 а, б)

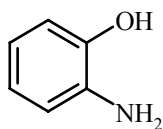
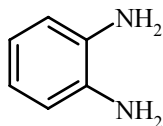
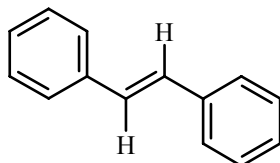
бензойная кислота

*транс*-3-фенилпропеновая кислота, **коричная кислота**2-аминобензойная кислота, **антралиловая кислота**2-гидроксибензойная кислота, **салициловая кислота***цис*-бутендиовая кислота, **малеиновая кислота**

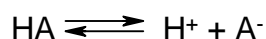
бензамид

1,4-дигидроксибензол, **гидрохинон**

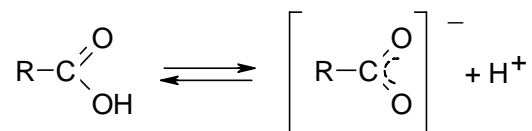
2-аминофенол

1,2-диаминобензол (*o*-фенилендиамин)*транс*-дифенилэтилен, *транс*-стильбен

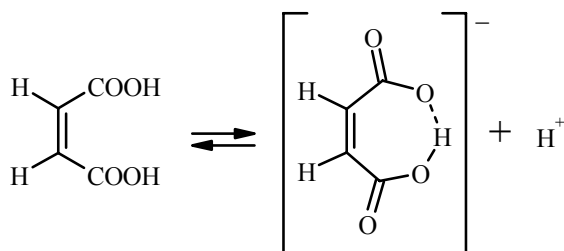
1в) Сила кислоты НА зависит в первую очередь от факторов, стабилизирующих анион A^- по сравнению с исходной кислотой НА.



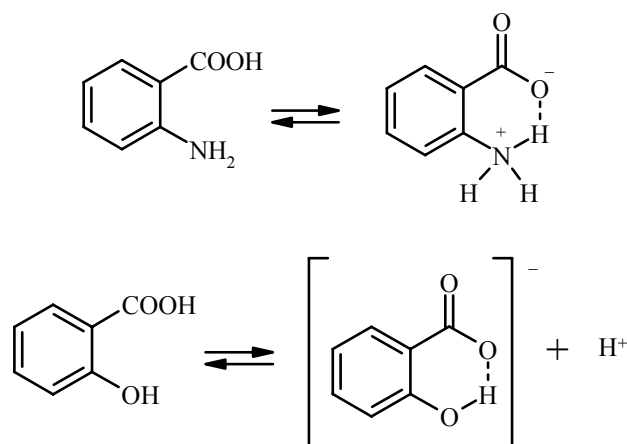
Кислотность карбоновых кислот обусловлена высокой стабильностью карбоксилат-аниона, образующегося при диссоциации кислоты.



Электроноакцепторные заместители в радикале стабилизируют карбоксилат-анион и повышают кислотность карбоновой кислоты. В двухосновной малеиновой кислоте присутствие второй карбоксильной группы, обладающей электроноакцепторным индуктивным эффектом, повышает силу кислоты ($pK_a = 1,94$). Кроме того, образующийся при диссоциации малеиновой кислоты карбоксилат-анион стабилизирован внутримолекулярной водородной связью.



Большая кислотность антралиловой ($pK_a = 2,1$) и салициловой ($pK_a = 3,01$) кислот также объясняется стабилизацией карбоксилат-аниона внутримолекулярной водородной связью.



Бензойная ($pK_a = 4,2$) и коричная ($pK_a = 4,44$) кислоты наиболее слабые кислоты в данном ряду.

Решение:

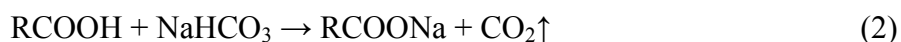
В состав предложенных для определения органических соединений входят различные функциональные группы, которые можно обнаружить с помощью различных реакций. Это карбоксильная, амидная, аминогруппа, фенольный гидроксил и двойная углерод-углеродная связь. Поэтому начать анализ следует с определения групп веществ, содержащих какую-либо функциональную группу, например, карбоксильную или аминогруппу. Рассмотрим следующий вариант:

1. Определим вещества, содержащие аминогруппу.

а) Внести в пробирку шпателем небольшое количество вещества из пробирки и добавить ~ 1 мл раствора соляной кислоты. Если вещество не содержит аминогруппу, то мы не наблюдаем его растворение в кислоте. Вещества, содержащие аминогруппу, растворяются в водном растворе соляной кислоты за счет образования четверичной аммониевой соли.



Проделав этот опыт со всеми десятью веществами, мы определим три, которые содержат основную аминогруппу: антраниловую кислоту, 2-аминофенол и 1,2-диаминобензол. Для того, чтобы обнаружить антраниловую кислоту, нужно провести качественную реакцию на карбоксильную группу с гидрокарбонатом натрия. Карбоновые кислоты, будучи более сильными кислотами, чем угольная, вытесняют углекислый газ из гидрокарбоната натрия.



б) В пробирку внести шпателем анализируемое вещество и добавить ~ 1 мл раствора гидрокарбоната натрия. В одной пробирке наблюдается выделение углекислого газа и

растворение вещества. Это **антралиловая кислота**. В двух других пробирках не наблюдается изменений. Это 2-аминофенол и 1,2-диаминобензол. Для того чтобы их различить, подействуем на каждое вещество раствором щелочи. Известно, что фенолы растворяются в щелочах, но не реагируют с водным раствором гидрокарбоната натрия, так как они являются более слабыми кислотами, чем угольная кислота.

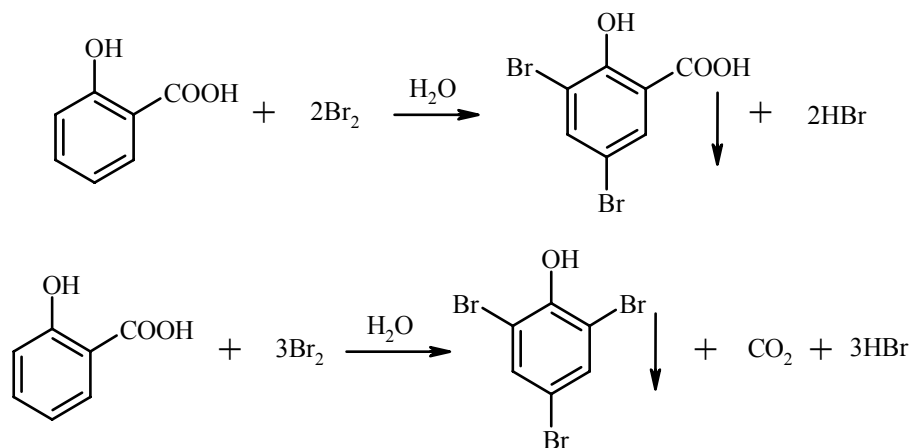


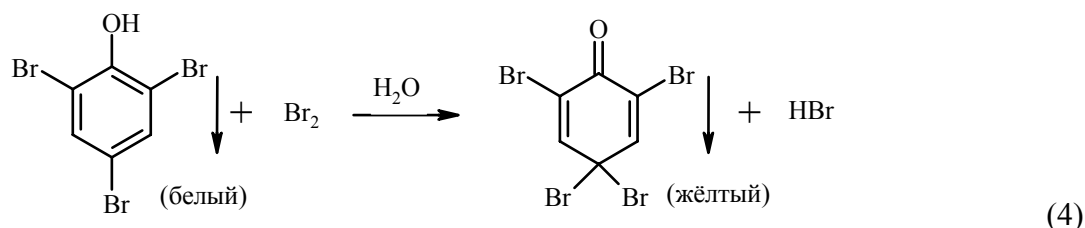
в) **В пробирку внести шпателем небольшое количество вещества и добавить ~1 мл раствора щелочи.** В одной пробирке наблюдается растворение вещества. Это **2-аминофенол**. Нерастворившееся вещество – **1,2-диаминобензол**.

2. У нас осталось семь пробирок с неопределенными веществами.

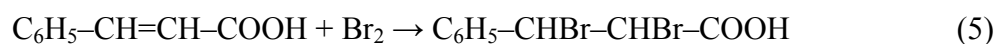
а) Для определения веществ, содержащих карбоксильную группу, сделаем с каждым веществом эксперимент, описанный в пункте 1б. В четырех пробирках наблюдается выделение углекислого газа и растворение вещества. Это бензойная, коричная, салициловая и малеиновая кислоты.

б) Для того, чтобы различить четыре карбоновые кислоты, можно провести реакцию с бромной водой. **В пробирку насыпать шпателем небольшое количество определяемого вещества, прилить ~1 мл воды (можно подогреть пробирку на водяной бане для лучшего растворения кислоты) и добавить 1–2 капли бромной воды.** Сделаем этот эксперимент с четырьмя кислотами. В одной пробирке наблюдается обесцвечивание брома и выпадение белого осадка. Это **салициловая кислота**. При взаимодействии салициловой кислоты с бромной водой вначале выпадает белый осадок, который в избытке брома становится желтым. Первоначально образуется 3,5-дибромсалициловая кислота. При действии избытка брома идет декарбоксилирование с последующим образованием 2,4,6-трибромфенола, а затем 2,4,4,6-тетрабромциклогекса-2,5-диенона.





В двух пробирках наблюдается только обесцвечивание, осадок не выпадает. Это коричневая и малеиновая кислоты, которые присоединяют бром по двойной связи. Известно, что электроноакцепторные заместители при С=С связи замедляют реакции электрофильного присоединения. Нагревание значительно ускоряет реакцию.



В четвертой пробирке не происходит обесцвечивание бромной воды. Это **бензойная кислота**.

в) Помимо реакции с бромом качественной реакцией на двойную углерод-углеродную связь является реакция с нейтральным раствором перманганата калия (проба Байера). Применение обеих реакций позволяет установить наличие кратной связи в соединении. Известно, что алкены реагируют с водным раствором перманганата калия на холоду с образованием 1,2-диолюв. При этом наблюдается обесцвечивание раствора и выпадение бурого осадка диоксида марганца. Если эту реакцию проводить при нагревании, то происходит полный разрыв двойной связи. Используя реакцию с перманганатом калия можно не только отделить бензойную кислоту от коричневой и малеиновой, но и различить эти кислоты. **Внести в пробирку шпателем небольшое количество определяемого вещества, прилить ~1 мл воды, подогреть пробирку на водяной бане, добавить несколько капель раствора перманганата калия и нагреть на водяной бане.** В одной пробирке выпадает бурый осадок диоксида марганца и ощущается запах горького миндаля. В этой пробирке была **коричневая кислота**. При окислении коричневой кислоты разрывается двойная связь и образуется бензальдегид, имеющий запах горького миндаля, который затем окисляется до бензойной кислоты. Образующаяся в реакции глиоксильная кислота легко окисляется до щавелевой кислоты, которая в избытке перманганата калия может окисляться с разрывом С-С связи.



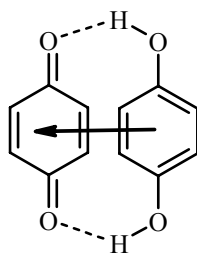
В другой пробирке наблюдается обесцвечивание перманганата калия. В этой пробирке находится **малеиновая кислота**.



В третьей пробирке добавление перманганата калия не приводит к изменению его цвета. Это еще раз подтверждает, что в этой пробирке находится бензойная кислота.

3. У нас осталось три пробирки, в которых находятся бензамид, гидрохинон и стильбен.

а) Для того чтобы отличить гидрохинон от бензамида и стильбена проведем реакцию этих веществ с раствором щелочи, как это описано в пункте 1в. В одной пробирке мы наблюдаем растворение твердого вещества при добавлении щелочи. Это **гидрохинон**. Подтвердить это можно реакцией гидрохинона с бромной водой (пункт 2б). При добавлении брома раствор гидрохинона сначала краснеет, при дальнейшем добавлении брома из раствора выпадает темно-зеленый кристаллический осадок хингидрона. Образующийся при окислении бензохинон с избытком исходного гидрохинона дает малорастворимый в воде хингидрон.

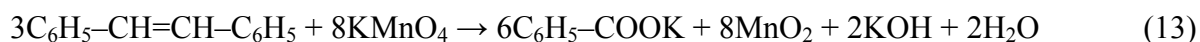
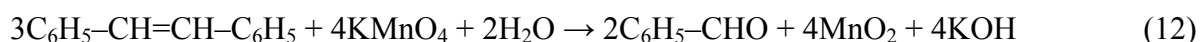


б) В двух оставшихся пробирках находятся бензамид и стильбен. Обнаружить амидную группу можно, если провести щелочной гидролиз амида. При нагревании амидов с водным раствором щелочи образуется соль карбоновой кислоты и выделяется аммиак, который можно идентифицировать по его резкому запаху. **В пробирку внести шпателем небольшое количество вещества и добавить ~ 1 мл раствора щелочи и нагреть ее на водяной бане.** При проведении этого опыта в одной пробирке в процессе реакции осадок растворяется и ощущается резкий запах аммиака. Это **бензамид**.



в) Во второй пробирке изменений не наблюдается. Это **транс-стильбен**. Его строение можно подтвердить качественными реакциями на С=С связь с бромной водой (пункт 2б) и водным раствором перманганата калия (пункт 2в). Поскольку стильбен не растворим в воде, эти реакции идут очень медленно. Для ускорения реакций следует нагреть пробирки на водяной бане. В первой реакции наблюдается обесцвечивание раствора за счет присоединения брома по двойной связи. Во второй реакции наблюдается выпадение бурого

осадка диоксида марганца и ощущается запах горького миндаля в результате образования бензальдегида.



	HCl	NaHCO ₃	NaOH	Br ₂ + H ₂ O	KMnO ₄
Бензойная кислота	–	растворение CO ₂ ↑ реакция 2		–	–
Коричная кислота	–	растворение CO ₂ ↑ реакция 2		обесцвечивание реакция 5	бурый осадок, при нагревании запах горького миндаля реакции 7,8
Антралиловая кислота	растворение реакция 1	растворение CO ₂ ↑ реакция 2			
Салициловая кислота	–	растворение CO ₂ ↑ реакция 2		белый осадок реакция 4	
Малеиновая кислота	–	растворение CO ₂ ↑ реакция 2		обесцвечивание реакция 6	обесцвечивание, реакция 9
Бензамид	–	–	Растворение, при нагревании запах аммиака реакция 10		
Гидрохинон	–	–	растворение реакция 3		
2-Аминофенол	растворение реакция 1	–	растворение реакция 3		
1,2-диаминобензол	растворение реакция 1	–	–		
<i>транс</i> -Стильбен	–	–	–	обесцвечивание реакция 11	бурый осадок, при нагревании запах горького миндаля реакции 12,13

Система оценивания

За структурные формулы 10×0,1 = 1 балл.

За тривиальные названия 6×0,5 = 3 балла.

За определение силы кислот 2 балла.

За план определения 4 балла.

За определение каждого вещества с уравнениями реакций, подтверждающими определение, по 4 балла (без уравнений реакций половина баллов), всего 40 баллов.

Итого: 50 баллов

За нарушение правил работы в лаборатории может сниматься от одного до трех баллов.

За каждое выданное дополнительно вещество снимается один балл.