

49-я МЕЖДУНАРОДНАЯ МЕНДЕЛЕЕВСКАЯ ОЛИМПИАДА

3-10 мая 2015 года

Ереван



**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ТУР**

**Ереван**

**2015**

## **Общие замечания**

1. В течение всего практического тура Вы обязаны носить лабораторный халат и защитные (или свои корректирующие) очки.
2. Осторожно обращайтесь с растворами кислот, щелочей и окислителей!
3. Набирайте растворы в пипетки только с помощью пипетатора. Запрещается набирать жидкость в пипетки ртом.
4. Имейте в виду, что выданное вам количество растворов ограничено. Пролитый или полностью израсходованный раствор будет заменен с наложением штрафа.
5. Вам выданы чистые и сухие бюретки и пипетки. Не тратьте растворы на их ополаскивание.
6. Отработанные растворы сливайте в раковины (большие и малые).
7. Выполняя задачу, не создавайте помех другим участникам Олимпиады. Содержите свое рабочее место в порядке.
8. Вы можете использовать обратную сторону листов ответов в качестве черновика.

## **Оборудование и посуда (на одного участника)**

Штатив с лапкой для бюретки	1
Пипетка на 10 мл с делениями (для образца)	1
Колба мерная на 100 мл (для образца)	1
Коническая колба для титрования на 100 мл	1
Коническая колба для титрования на 250 мл	1
Часовое стекло	2
Мерная пробирка на 10 мл (вместо мерного цилиндра)	2
Бюретка	1
Стакан стеклянный на 25–50 мл	1
Резиновая груша	1
Воронка (для заполнения бюретки)	1
Штатив для пробирок	1
Пробирки (для проведения реакций обнаружения)	10
Стеклянный флакон (пустой, с пробкой)	1
Пластиковая пробирка типа «Эппендорф» (пустая)	3
Промывалка с дистиллированной водой	1
Шпатель	1
Стеклянная палочка	1
Пипетки глазные (в футляре)	всего 8
для отбора растворов реактивов	4
для проведения реакций обнаружения	4
Бумажные полотенца (в рулоне)	1 на стол

## **Реактивы**

### **Количественный анализ (на каждого участника):**

- Формальдегид, 20% раствор (в контейнере на 60 мл)
- NaOH, 0.09570 М раствор (в контейнере на 60 мл)
- NaHCO<sub>3</sub>, 8% раствор (в бутылки на 50 мл)
- KBr, 8% раствор (в бутылки на 50 мл)
- KI, 16% раствор (в бутылки на 50 мл)
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, раствор 1:6 (об.) (в бутылки на 100 мл)
- Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.1000 М раствор (в бутылки на 100 мл, бутылка для долива находится под тягой)

**На столе на 3 участников:**

Крахмал, 0.5% раствор (в стеклянном флаконе, отбирать глазной пипеткой; оставляйте пипетки во флаконах, чтобы не перепутать пипетки)

HCl, ~ 0.1 М раствор (в стеклянном флаконе, отбирать глазной пипеткой)

Метиловый оранжевый, 0.1% раствор (в стеклянном флаконе, отбирать глазной пипеткой)

Фенолфталеин, 1% раствор (в стеклянном флаконе, отбирать глазной пипеткой)

**Под тягой (один набор на лабораторию):**

NaOCl, ~0.18 М раствор (в пластиковой бутылки; добавлять из бюретки, находящейся под тягой)

Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.1000 М раствор для долива в бутылки участников

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, раствор 1:6 (об.) для долива в бутылки участников

**Качественный анализ (на каждого участника):**

Серная кислота, 1:2 (об.) (в стеклянном флаконе, отбирать глазной пипеткой)

Нитрат серебра, 0.1М (в стеклянном флаконе, отбирать глазной пипеткой)

NaOH, 0.1М (в стеклянном флаконе, отбирать глазной пипеткой)

Нитрат бария, 0.1М (в стеклянном флаконе, отбирать глазной пипеткой)

Индикаторная бумага (в чашке Петри)

**Образцы**

**Количественный анализ**

Раствор образца смешанного удобрения, в мерной колбе

**Качественный анализ**

Образцы индивидуальных удобрений, в пробирках типа «Эппендорф» (этикетки 1–9).

Минеральные удобрения – неорганические соединения, содержащие необходимые для растений элементы, основными из которых являются калий, фосфор и азот. В зависимости от того, в какой химической форме находится тот или иной элемент, удобрение может иметь разную биодоступность. При отсутствии паспорта на удобрение или его долгом хранении возникает необходимость проведения качественного и/или количественного анализа. В данной работе вам предстоит провести качественное определение неизвестных образцов минеральных удобрений, а также определить количественный состав раствора смешанного удобрения.

## **Часть 1. Количественный анализ**

В мерной колбе находится раствор реального смешанного удобрения, состоящего из карбамида (мочевины) и нитрата аммония. Вам предстоит провести количественный анализ исследуемого раствора и определить, какая часть азота находится в формах нитрата, аммония и карбамида. Аккуратно доведите раствор до метки дистиллированной водой и тщательно перемешайте полученный раствор, не менее 10 раз перевернув заткнутую пробкой колбу.

Перед началом работы внимательно прочитайте методику, чтобы оптимально спланировать свою работу. Строго следуйте методике и тщательно промывайте колбы для титрования между опытами.

### **Титрование 1. Определение содержания аммонийного азота**

Методика основана на взаимодействии иона аммония с формальдегидом с образованием кислоты и уротропина:



и последующем оттитровывании выделившейся кислоты стандартным раствором гидроксида натрия.

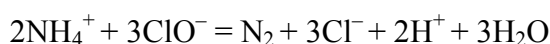
### **Методика работы**

В коническую колбу введите 5 мл раствора формальдегида и 1–2 капли фенолфталеина. По каплям при перемешивании добавьте 0.1 М раствор гидроксида натрия до появления слабо-розовой окраски, после чего добавьте аликвоту анализируемого раствора (10 мл) и перемешайте содержимое колбы. Через 1 мин оттитруйте раствор стандартным 0.1 М раствором гидроксида натрия (точная концентрация 0.09570 М) до появления устойчивой слабо-розовой окраски. Повторите титрование требуемое количество раз.

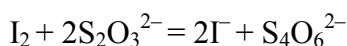
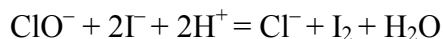
Занесите результаты титрований в таблицу в листе ответов, укажите принятый вами объем затраченного титранта и рассчитайте молярную концентрацию ионов аммония в анализируемом растворе. Рассчитайте и запишите массу (в г) азота в форме аммония и в форме нитрата в анализируемом растворе.

## **Титрование 2. Определение суммарного содержания азота в амидной и аммонийной форме**

В основе методики определения лежит окисление аммонийного и амидного азота до элементарного азота гипохлоритом в присутствии бромида калия в среде оксида углерода(IV), которое описывается следующими суммарными уравнениями:



с последующим определением избытка гипохлорита иодометрическим методом:



### **Методика работы**

Аликвоту анализируемого раствора (5.00 мл) перенесите в коническую колбу для титрования, добавьте 1 каплю метилового оранжевого и 1–2 капли 0.1 М раствора HCl до перехода оранжевой окраски раствора в розовую. После этого с помощью мерных пробирок прибавьте 5 мл 8%-го раствора NaHCO<sub>3</sub>, 5 мл 8%-го раствора KBr, затем 8.00 мл раствора гипохлорита из бюретки, которая находится под тягой. Перемешайте содержимое колбы, закройте ее часовым стеклом и оставьте на 10 мин (пока раствор стоит, вы можете проводить идентификацию удобрений, см. следующий раздел). После этого добавьте разными мерными пробирками 5 мл 16% KI, 10 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:6, не быстро!) и вновь перемешайте содержимое колбы. Колбу закройте часовым стеклом и выдержите анализируемый раствор в течение 10 мин. Выделившийся иод оттитруйте раствором тиосульфата натрия до светло-желтой («соломенной») окраски раствора, после чего добавьте 2-3 капли раствора крахмала и при интенсивном перемешивании (особенно, если выпал иод!) титруйте до устойчивого исчезновения синей окраски. Повторите титрование требуемое количество раз.

Проведите контрольный опыт в тех же условиях и с тем же количеством реактивов, но без анализируемого раствора. **Примечание:** поскольку используется обратное титрование, на этом этапе потребуются большой объем титранта (более 25 мл).. Повторяйте титрование до получения сходящихся результатов. При необходимости обратитесь к дежурному преподавателю за дополнительной порцией раствора тиосульфата.

Занесите результаты титрований в таблицу и рассчитайте суммарную массу азота (в г) в виде карбамида и ионов аммония в анализируемом растворе.

Рассчитайте, какой процент азота в исследуемом удобрении находится в форме аммония, нитрата и карбамида.

## **Часть 2. Качественный анализ**

В девяти пробирках типа «Эппендорф» (1 – 9) находятся следующие минеральные удобрения:

- фосфоритовая мука (ортофосфат кальция),
- кальциевая селитра (нитрат кальция),
- аммониевая селитра (нитрат аммония),
- сульфат аммония,
- сульфат калия,
- сильвинит (хлорид калия),
- доломитовая мука (карбонаты кальция и магния),
- монофосфат (дигидрофосфат калия),
- аммофос (гидро/дигидрофосфат аммония).

Используя имеющийся набор реактивов, идентифицируйте удобрения, находящиеся в пробирках типа «Эппендорф». Заполните таблицу в листе ответов, указав наблюдаемые при протекании реакций эффекты. Напишите соответствующие уравнения реакций.

## **Часть 3. Ответьте на теоретические вопросы в Листе ответов.**

Фамилия,  
имя

Страна

Номер  
участника

## ЛИСТЫ ОТВЕТОВ

### Часть 1. Количественный анализ

#### Титрование 1. Определение содержания азота в форме аммония

Показания бюретки, мл		Объем, затраченный на титрование, мл
$V_1$	$V_2$	

Принятый Вами объем титранта  $V(\text{NaOH}) = \underline{\hspace{2cm}}$  мл.

Расчет:

$$c(\text{NH}_4^+) = \quad (\text{M})$$

$$m(\text{N}/\text{NH}_4^+) = \quad (\text{г})$$

$$m(\text{N}/\text{NO}_3^-) = \quad (\text{г})$$

#### Титрование 2. Определение суммарного содержания азота в амидной и аммонийной форме

Показания бюретки, мл		Объем, затраченный на титрование, мл
$V_1$	$V_2$	

Принятый Вами объем титранта  $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \underline{\hspace{2cm}}$  мл.



Фамилия,  
имя

Страна

Номер  
участника

Показания бюретки, мл		Объем, затраченный на контрольный опыт, мл
V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V(Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )

Принятый Вами объем титранта в контрольном опыте  $V_{\text{ref}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \text{_____}$  мл.

Расчет:

$$m(\text{N}/\text{NH}_4^+) + m(\text{N}/\text{NH}_2\text{CONH}_2) = \text{_____} \quad (\text{г})$$

Рассчитайте, какой процент азота в удобрении находится в соответствующей форме

Расчеты

**Ответ**

Химическая форма азота	% N
N/NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
N/NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
N/NH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	

Фамилия,  
имя

Страна

Номер  
участника

## Часть 2. Качественный анализ

Укажите в верхней строке таблицы реагенты, которые вы использовали для проведения реакций с неизвестными образцами. В соответствующих ячейках запишите уравнения протекающих реакций и наблюдаемые вами эффекты. Если вам необходимо дополнительное место для записей, используйте свободное место под таблицей.

		Использованные реагенты					
Номер образца	1						
	2						

Фамилия,  
имя

Страна

Номер  
участника

3						
4						
5						
6						

Фамилия,  
имя

Страна

Номер  
участника

	7						
	8						
	9						

(Дополнительное место для записи уравнений реакций)

Фамилия,  
имя

Страна

Номер  
участника

По результатам эксперимента проставьте код пробирки типа «Эппендорф», соответствующий каждому наименованию удобрения.

<b>Удобрение</b>	<b>Формула удобрения</b>	<b>Номер пробирки</b>
Фосфоритная мука	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	
Кальциевая селитра	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	
Аммониевая селитра	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	
Сульфат аммония	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	
Сульфат калия	$\text{K}_2\text{SO}_4$	
Сильвинит	$\text{KCl}$	
Доломитная мука	$\text{CaCO}_3 / \text{MgCO}_3$	
Монофосфат	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	
Аммофос	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 / (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	

Фамилия,  
имя

Страна

Номер  
участника

### 3. Теоретические вопросы

1. Какую роль играет КВг в титровании № 2? Запишите схемы протекающих реакций.

2. При использовании для иодометрического титрования слишком концентрированной серной кислоты получаются завышенные и маловоспроизводимые объемы титранта. Какой побочный процесс может протекать? Запишите уравнение реакции.

3. При неполном окислении аммиака гипохлоритом образуются хлорамины – соединения, ответственные за неприятный запах в плавательных бассейнах и раздражение слизистых оболочек. Запишите уравнение образования моно-, ди- и трихлорамина и предложите способ (напишите уравнение реакции) для удаления хлораминов (на примере дихлорамина) из бассейновой воды.

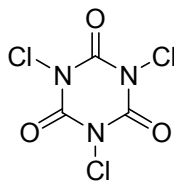
4. Гипохлорит разлагается на свету (особенно при попадании прямого солнечного света). Запишите уравнение реакции.

Фамилия,  
имя

Страна

Номер  
участника

5. В качестве альтернативы гипохлориту для дезинфекции воды используют трихлоризоциануровую кислоту:



Объясните, как действует трихлоризоциануровая кислота (запишите соответствующую(ие) реакцию(ии)).

6. Предложите способ синтеза трихлоризоциануровой кислоты, исходя из неорганической(их) соли(ей).