

ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

В восьми пробирках, пронумерованных арабскими цифрами, выданы растворы следующих индивидуальных веществ: Na_2CO_3 , NaCl , CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, KOH , K_2SO_4 , H_2SO_4 , HCl . Кроме того, в двух пробирках, пронумерованных римскими цифрами, находятся растворы смесей, состоящих каждая из четырех соединений, входящих в вышеуказанный набор.

Не используя никаких других реактивов, определите составы всех перечисленных растворов. Опишите последовательность Ваших действий и наблюдаемые явления. Напишите уравнения соответствующих реакций. Заполните следующую таблицу, где укажите, в каких случаях наблюдается образование осадка, а в каких – выделение газа:

	Na_2CO_3	NaCl	CaCl_2	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	KOH	K_2SO_4	H_2SO_4	HCl	Число случаев ↓	Число случаев ↑
Na_2CO_3	–									
NaCl		–								
CaCl_2			–							
$\text{Ca}(\text{OH})_2$				–						
KOH					–					
K_2SO_4						–				
H_2SO_4							–			
HCl								–		

Решение

Вариантов решения поставленной задачи может быть несколько. Ниже приведен один из возможных:

	Na_2CO_3	NaCl	CaCl_2	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	KOH	K_2SO_4	H_2SO_4	HCl	Число случаев ↓	Число случаев ↑
Na_2CO_3	–		↓	↓			↑	↑	2	2
NaCl		–							0	0
CaCl_2	↓		–		↓	↓ медленно	↓ медленно		4	0
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	↓			–					1	0
KOH			↓		–				1	0
K_2SO_4			↓ медленно			–			2	0
H_2SO_4	↑		↓ медленно				–		2	1
HCl	↑							–	0	1

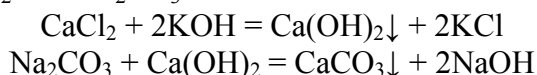
1) В 7 чистых пробирок переносим по несколько капель растворов под номерами 2 – 7 и в каждую пробирку добавляем по несколько капель раствора № 1.

Наблюдения: В пробирке, где был раствор № 5, наблюдаем выпадение белого осадка.

Пробирки оставляем на несколько минут.

Наблюдения: Образование осадка или возникновения помутнения в остальных пробирках не наблюдается.

Вывод: В соответствии с составленной нами таблицей, число случаев выпадения осадка, равное 1 соответствует тому, что в пробирке № 1 находится KOH или Ca(OH)₂. В этом случае в пробирке № 5 – CaCl₂ или Na₂CO₃ соответственно:



Поскольку мы наблюдали выпадение обильного белого осадка (смесь в пробирке стала похожа на молоко), а не всего лишь помутнение, то, вероятно, мы имеем случай, когда в пробирке № 1 KOH, а в пробирке № 5 – CaCl₂. Проверим наше предположение.

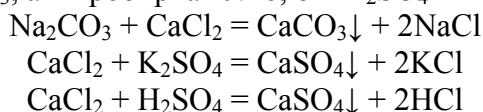
2) Вымоем 6 использованных пробирок дистиллированной водой и перенесем в них по несколько капель растворов № 2 – 8, кроме № 5. В каждую пробирку внесем по несколько капель раствора № 5.

Наблюдения: В пробирке с раствором № 7 наблюдаем выпадение белого осадка.

Пробирки оставляем на несколько минут.

Наблюдения: В пробирках с растворами № 6 и № 8 выпадает кристаллический осадок.

Вывод: Таким образом, в пробирке № 5 – CaCl₂. Следовательно, в пробирке № 1 – KOH. Тогда в пробирке № 7 – Na₂CO₃, а в пробирках № 6, 8 – K₂SO₄ и H₂SO₄ или наоборот:

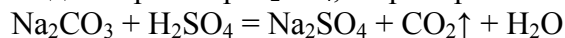


Их можно распознать, используя уже определенный нами раствор карбоната натрия (раствор № 7).

3) В две чистые пробирки добавим по несколько капель растворов № 6 и № 8. В каждую добавим по несколько капель раствора № 7.

Наблюдения: В пробирке с раствором № 6 наблюдаем выделение газа. В пробирке с раствором № 8 нет видимых изменений.

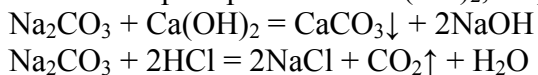
Вывод: В пробирке № 6 находится раствор H₂SO₄, в пробирке № 8 – K₂SO₄:



4) В три чистые пробирки вносим по несколько капель растворов № 2 – 4. В каждую добавляем по несколько капель раствора № 7.

Наблюдения: В пробирке с раствором № 2 наблюдаем выпадение осадка. В пробирке с раствором № 3 нет видимых изменений. В пробирке с раствором № 4 выделяется газ.

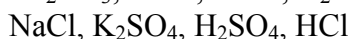
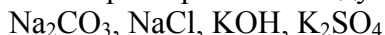
Вывод: В пробирке № 2 – Ca(OH)₂, в пробирке № 3 – NaCl, а в пробирке № 4 – HCl:



Таким образом, мы имеем следующее соответствие:

№	1	2	3	4	5	6	7	8
Вещество	KOH	Ca(OH) ₂	NaCl	HCl	CaCl ₂	H ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃	K ₂ SO ₄

5) После идентификации индивидуальных соединений проанализируем состав выданных растворов смесей. Возможных комбинаций по 4 соединения в каждой, таких чтобы они не реагировали между собой, всего две:

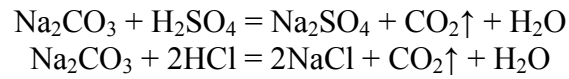


Видно, что такие растворы будут сильно различаться по кислотности. Их идентификацию можно осуществить с помощью карбоната натрия (раствор № 7). Добавим в каждую из выданных смесей по несколько капель раствора № 7.

Наблюдения: В пробирке № I наблюдаем выделение газа. В пробирке № II нет видимых изменений.

Вывод: В пробирке № I – смесь: NaCl, K₂SO₄, H₂SO₄, HCl, в пробирке № II – смесь:





Система оценивания

Участник оценивается по следующим позициям:

- 1) Правильность идентификации индивидуальных соединений – 8 соединений по 3 балла каждое: 24 балла
 - 2) Правильность идентификации компонентов смесей – 2 смеси по 8 балла: 16 баллов
 - 3) Уравнения реакций: 5 баллов всего, независимо от числа уравнений (при этом каждое правильно записанное уравнение оценивается в $5/n$ баллов, где n – общее число записанных уравнений; одинаковые уравнения считаются как одно)
 - 4) Запись в ходе эксперимента: 3 балла
 - 5) Таблица: 2 балла
- Итого: 50 баллов

ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

Железные руды являются основным источником железа для нужд различных отраслей современной промышленности. С точки зрения рентабельности разработки рудных месторождений, а также для обеспечения входного контроля и контроля технологических процессов важно уметь оценивать содержание общего железа в различных рудах и продуктах их переработки. Определение массовой доли железа в руде может быть осуществлено методом дихроматометрического титрования, то есть титрованием раствором дихромата калия.

Ниже приведена методика дихроматометрического определения общего железа в руде. Пользуясь ею, найдите массовую долю железа в выданном Вам образце руды (будьте внимательны и аккуратны, поскольку в работе придется использовать горячие растворы с высокой концентрацией кислот!). Зафиксируйте на рабочем листе все данные, полученные в ходе эксперимента (масса навески руды, масса дихромата калия и пр.), последовательность Ваших действий и Ваши наблюдения. Объясните суть происходящих явлений, записав соответствующие уравнения химических реакций. Вычислите массовую долю железа в выданном Вам образце руды по формуле:

$$\omega(\text{Fe}) = \frac{M(\text{Fe}) \cdot c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V_m \cdot 6 \cdot V_{\text{колбы}}}{m(\text{руды}) \cdot V_{\text{аликвоты}} \cdot 1000} \cdot 100\%$$

где $M(\text{Fe})$ – молярная масса железа (г/моль), $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ – концентрация титранта (моль/л), V_m – объем титранта, пошедшего на титрование (мл), $V_{\text{колбы}}$ – объем мерной колбы с раствором руды (мл), $m(\text{руды})$ – масса руды (г), $V_{\text{аликвоты}}$ – объем аликвоты раствора руды (мл).

В природе распространены руды, по химическому составу представляющие собой в основном оксиды железа. Ответьте на следующие вопросы:

1. Приведите название руды, основным компонентом которой является соединение Fe_3O_4 .
2. Приведите химическую формулу основного компонента руды, называемой гематит (или красный железняк).
3. Наряду с дихроматом калия, в качестве титранта при определении железа часто используют также перманганат калия (метод перманганатометрии). Однако концентрацию раствора перманганата нельзя находить по массе навески твердого вещества, кроме того, концентрация такого раствора меняется с течением времени, особенно под воздействием света. Что происходит с перманганатом калия в растворе со временем? Напишите соответствующее уравнение реакции.

Реактивы:

Дихромат калия (кристаллический), Соляная кислота (3 М) (под тягой!), Цинк металлический (гранулированный), Дифениламин или дифениламиносульфонат натрия (0,02 % раствор в смеси $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 3$).

Оборудование:

Бюкс с веществом (с дихроматом калия и образцом руды) – 2 шт.

Колба мерная на 100 мл с пробкой – 2 шт.

Ярлык бумажный на мерную колбу – 1 шт.

Воронка маленькая – 1 шт.

Жаростойкий стакан на 100 – 150 мл – 1 шт.

Часовое стекло – 1 шт.

Палочка стеклянная – 1 шт. / чел.

Напальчники из толстой резины – 2–3 шт., или любое другое приспособление для снятия горячей посуды с электроплитки или песчаной бани

Пипетка аликвотная на 10 мл – 1 шт.

Груша резиновая или пипетатор – 1 шт.

Коническая колба для титрования на 100–200 мл – 1 шт.

Бюретка на 25–50 мл для титрования – 1 шт.

МЕТОДИКА ДИХРОМАТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ ДОЛИ ЖЕЛЕЗА В РУДАХ

Приготовление раствора титранта

На Вашем рабочем столе находится бюкс с дихроматом калия. На бюксе указана масса вещества, находящегося в нем. Через сухую воронку количественно (без потерь) перенесите реактив в мерную колбу на 100 мл. Смойте кристаллики дихромата со стенок бюкса и воронки в мерную колбу дистиллированной водой. Доведите объем раствора примерно до половины объема колбы, закройте ее пробкой и перемешивайте содержимое до полного растворения кристалликов. После этого дистиллированной водой доведите объем раствора в колбе до метки. Закройте колбу пробкой и тщательно перемешайте методом переворачивания. Зная точную массу дихромата калия в колбе, рассчитайте молярную концентрацию раствора с точностью до 0,00001. Подпишите колбу с раствором, указав свою фамилию, формулу растворенного соединения и точную концентрацию раствора.

Выполнение определения

Количественно перенесите навеску руды из бюкса в жаростойкий стакан на 100 – 150 мл (не забудьте смыть частицы со стенок бюкса в стакан дистиллированной водой). В стакан добавьте 40–50 мл 3 М HCl, закройте стакан часовым стеклом и кипятите на электроплитке или песчаной бани под тягой, периодически перемешивая содержимое стеклянной палочкой, до растворения руды. Время от времени следите за состоянием смеси, если на дне остается белый осадок, количество которого не уменьшается в процессе кипячения, то кипячение можно прекратить. Для этого с помощью резиновых напальчников снимите стакан (аккуратно!) с электроплитки или песчаной бани. Не вынося стакана из-под тяги, через воронку количественно перелейте содержимое в чистую мерную колбу на 100 мл. Смойте остатки со стенок стакана и с воронки в колбу дистиллированной водой. Охладите колбу до комнатной температуры под струей холодной водопроводной воды, после чего доведите ее до метки и тщательно перемешайте. С помощью пипетки аликвоту (точно отмеренный объем) 10 мл раствора перенесите в коническую колбу для титрования, добавьте 15–20 мл дистиллированной воды. Наклонив колбу, аккуратно по стенке внесите в раствор 2–3 гранулы металлического цинка. Закройте колбу воронкой и кипятите на электроплитке или песчаной бани под тягой до обесцвечивания раствора. Аккуратно с помощью напальчников снимите колбу с раствором и, не вынося из-под тяги, внесите в нее 20 мл 3 М HCl. Снова поставьте колбу на электроплитку или песчаную баню и нагревайте до полного растворения цинка. Снимите колбу и охладите ее под струей водопроводной воды. Внесите в колбу 10 мл раствора окислительно-восстановительного индикатора дифениламина (или дифениламиносульфоната натрия) и титруйте дихроматом калия до перехода окраски из желто-зеленой в интенсивную темно-фиолетовую (почти черную) от одной капли титранта. Зафиксируйте объем дихромата калия, пошедшего на титрование. Снова возьмите аликвоту анализируемого раствора и повторите титрование до получения двух результатов, отличающихся не более чем на 0,2 мл. Усредните эти результаты и используйте полученное значение для расчета массовой доли железа в руде. Вымойте использованную Вами посуду.

Решение

Ниже приведен один из возможных вариантов решения:

Масса выданного участнику дихромата калия – 0,1513 г, масса руды (Fe_2O_3) – 0,2405 г.

Расчет концентрации титранта:

$$c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot 1000}{V_{\text{колбы}} M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} = \frac{0,1513 \text{ г} \cdot 1000}{100 \text{ мл} \cdot 294,181 \text{ г/моль}} = 0,00514 \text{ М}$$

Выполнение определения

Полученный образец руды представляет собой порошок темно-красного цвета.

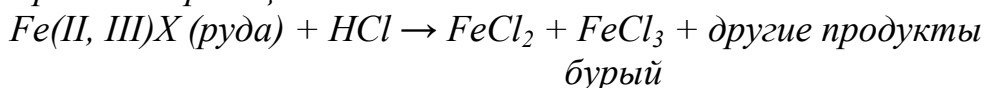
Навеску перенесли в стакан на 100 мл, добавили 50 мл 3М HCl.

Наблюдения: нет видимых изменений

Стакан закрыли часовым стеклом и поставили на песчаную баню. Через 10 мин смесь перемешали. Через 20 мин проверили состояние смеси.

Наблюдения: практически весь образец растворился, раствор имеет интенсивную бурю окраску, на дне небольшое количество белого осадка

Уравнение реакции:



(допускается также написание школьником формул комплексных кислот железа, например, $\text{H}[\text{FeCl}_4]$)

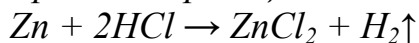
Перемешиваем смесь. Продолжаем кипячение. Еще через 10 мин проверили состояние смеси.

Наблюдения: на дне по-прежнему такое же количество белого осадка

Прекращаем кипячение, количественно переносим раствор в мерную колбу на 100 мл, охлаждаем ее, доводим до метки, перемешиваем. Отбираем пипеткой аликвоту 10 мл, переносим в колбу для титрования. Добавляем 20 мл дистиллированной воды, вносим 3 гранулы цинка.

Наблюдения: наблюдается выделение газа с поверхности цинка, цвет раствора не изменяется

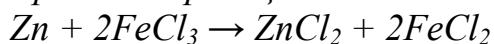
Уравнение реакции:



Ставим колбу на песчаную баню. Кипятим 20 мин.

Наблюдения: раствор обесцветился

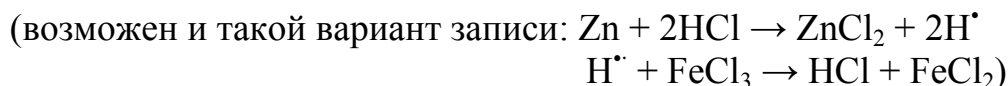
Уравнение реакции:



бурый

практически

бесцветный

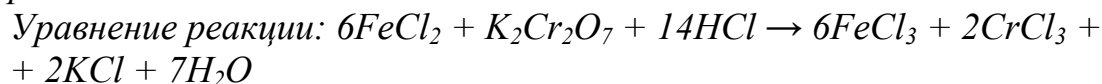


Вносим в колбу 20 мл HCl, снова ставим на песчаную баню.

Наблюдения: гранулы цинка растворяются полностью

Охлаждаем колбу под краном. Добавляем 10 мл раствора дифениламина и титруем дихроматом калия.

Наблюдения: по мере добавления дихромата калия наблюдается появление желто-зеленой окраски раствора и увеличение ее интенсивности. Затем резкое почернение раствора при добавлении одной капли титранта.



Объем титранта, пошедшего на титрование: $V_m = 9,7$ мл

Расчет массовой доли железа

$$\omega(Fe) = \frac{M(Fe) \cdot c(K_2Cr_2O_7) \cdot V_m \cdot 6 \cdot V_{колбы}}{m(руды) \cdot V_{аллиquotы} \cdot 1000} \cdot 100\% = \frac{55,85 \cdot 0,00514 \cdot 9,7 \cdot 6 \cdot 100}{0,2405 \cdot 10 \cdot 1000} \cdot 100\% = 69,5\%$$

Ответ: $\omega(Fe) = 69,5 \%$

Ответы на теоретические вопросы

1. Магнитный железняк (магнетит)
2. Fe_2O_3
3. Происходит взаимодействие перманганата с водой в соответствии с уравнением: $4KMnO_4 + 2H_2O \rightarrow 4KOH + 4MnO_2 \downarrow + 3O_2 \uparrow$

Система оценивания

Участник оценивается по следующим позициям:

б) Техника эксперимента и точность вычислений

Критерием является абсолютная величина разности (Δ , %) между истинным значением массовой доли железа в смеси (%) и величиной, полученной участником (%), в соответствии со следующей таблицей:

Δ , %	Баллы
≤ 2	30
2 – 3	28
3 – 4	26
4 – 6	20
6 – 10	14
> 10	10

(Например, если истинное значение массовой доли равно 69,9 %, в то время как участник получил результат 67,1 %, то разница составляет 2,8 %, таким образом, по данной позиции участника следует оценить в 28 баллов)

- 7) Уравнения реакций – 4 уравнения по 2 балла: 8 баллов
 - 8) Ответы на теоретические вопросы – 3 вопроса по 3 балла: 9 баллов
 - 9) Техника эксперимента – 3 балла
- Итого: 50 баллов

ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

В десяти пронумерованных пробирках находятся водные растворы муравьиной кислоты, пропионовой кислоты, щавелевой кислоты, ацетона, циклогексанона, уксусного альдегида, трихлоруксусного альдегида (хлоральгидрата), n-пропилового спирта, этилового спирта и глицерина.

Задание:

1. Предложите план определения указанных веществ с использованием только тех реактивов, которые имеются на рабочем столе.
2. 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: 10% водные растворы KOH и CuSO₄, 1% водный раствор KMnO₄, водный раствор I₂ в KI.

Оборудование: штатив с пробирками (10 шт.), капельницы с растворами реактивов (4 шт.), водяная баня.

Решение

Для решения поставленной задачи можно использовать не только предложенные реактивы, но и их смеси. Так, смешав растворы CuSO₄ и KOH можно приготовить осадок гидроксида меди, который позволит обнаружить альдегиды, многоатомные спирты и кислоты. Смесь иода и щелочи – это реагент для проведения галоформной реакции.

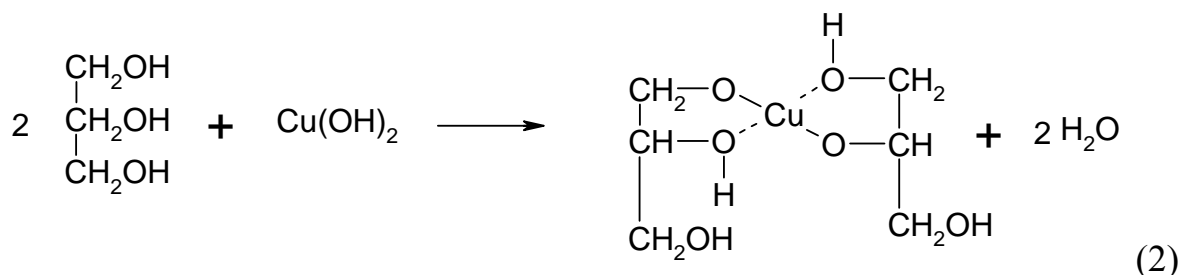
Предлагаем одну из возможных последовательностей определения.

1. Начать определение веществ можно реакцией со щелочью. Только **хлоральгидрат** дает видимое изменение при добавлении KOH. Наблюдается сначала помутнение, затем расслоение и хлороформ собирается на дне пробирки.

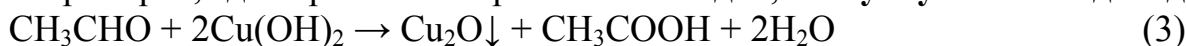


2. При добавлении исследуемых веществ к свежеприготовленному осадку Cu(OH)₂ в двух пробирках наблюдается растворение осадка с образованием голубого раствора, в одной пробирке выпадает белый осадок, еще в одной пробирке осадок растворяется и образуется яркий сине-фиолетовый раствор (реакция на многоатомные спирты). При нагревании остальных пробирок в одной из них появляется оранжево-красный осадок Cu₂O (реакция на альдегиды), в остальных пробирках наблюдается образование черного осадка CuO (при нагревании гидроксид меди Cu(OH)₂ теряет воду). Из наблюдений можно сделать следующие выводы:

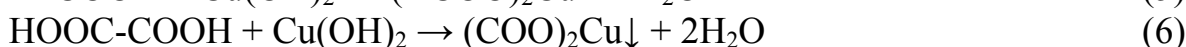
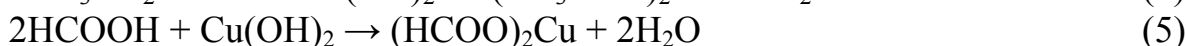
В пробирке, где образовался сине-фиолетовый раствор, был **глицерин**.



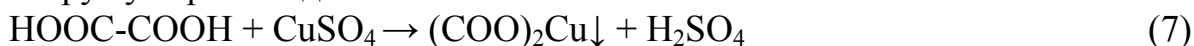
В пробирке, где образовался оранжевый осадок, был **уксусный альдегид**.



Так как со щелочью могут реагировать кислоты, можно предположить, что именно они растворяют $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Белый осадок – это осадок оксалата меди.

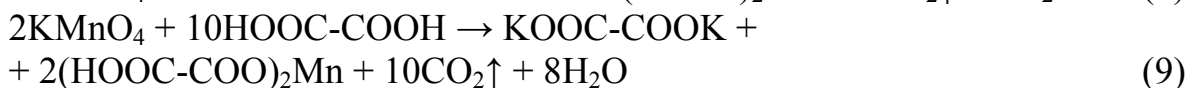
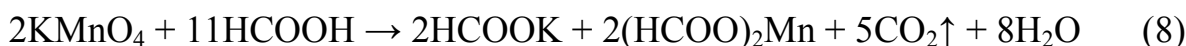


Такой же белый осадок выпадает при добавлении **щавелевой кислоты** к раствору сульфата меди.

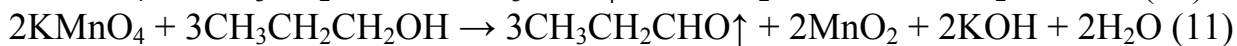
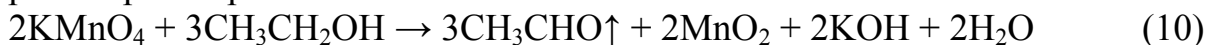


Различить пропионовую и муравьиную кислоту можно реакцией с KMnO_4 .

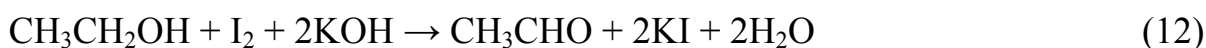
Пропионовая кислота не окисляется перманганатом калия, **Муравьиная кислота** и **щавелевая кислота** медленно обесцвечивают раствор перманганата калия при комнатной температуре, при нагревании реакция идет быстрее. Если кислоты взяты в избытке к перманганату калия, то Mn^{+7} восстанавливается до Mn^{+2} .

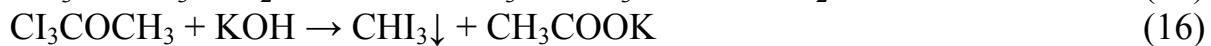
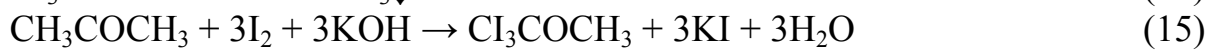
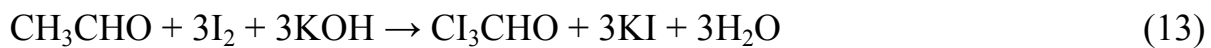


3. Оставшиеся четыре вещества можно различить используя реакцию с перманганатом калия и иодоформную реакцию. Спирты медленно реагируют с раствором KMnO_4 при комнатной температуре, при нагревании окисление спиртов идет быстро. Образующиеся при окислении альдегиды улетают из горячего раствора.



Кетоны не окисляются раствором перманганата калия. Галоформная реакция – это качественная реакция на метилкетоны и спирты, которые при окислении дают метилкетоны или уксусный альдегид. Следовательно, в двух пробирках, в которых при добавлении иода и щелочи наблюдалось выделение желтоватого осадка иодоформа, находятся ацетон и этиловый спирт, в двух других пробирках – циклогексанон и пропиловый спирт. Таким образом можно различить **ацетон**, **циклогексанон**, **пропанол-1** и **этанол**.





Реагенты	KOH	CuSO ₄	Cu(OH) ₂	Cu(OH) ₂ нагрев.	KMnO ₄	KMnO ₄ нагрев.	I ₂ +KOH
Пропионовая кислота	-	-	голубой раствор р-ция 4	-	-	-	
Муравьиная кислота	-	-	голубой раствор р-ция 5	-	медленно обесцв.	быстро обесцв. р-ция 8	
Щавелевая кислота	-	белый осадок Cu(COO) ₂ р-ция 7	белый осадок Cu(COO) ₂ р-ция 6	-	медленно обесцв.	быстро обесцв. р-ция 9	
Ацетон	-		-	черный осадок CuO	-	-	выпадение осадка иодоформа р-ции 15-16
Циклогексанон	-		-	черный осадок CuO	-	-	-
Ацетальдегид	-		-	оранж. осадок Cu ₂ O р-ция 3			
Хлоральгидрат	выделение хлороформа р-ция 1						
Пропанол-1	-		-	черный осадок CuO	медленно бурет, хлопья MnO ₂	быстро бурет, хлопья MnO ₂ р-ция 11	
Этанол	-		-	черный осадок CuO	медленно бурет, хлопья MnO ₂	быстро бурет, хлопья MnO ₂ р-ция 10	выпадение осадка иодоформа р-ции 12-14
Глицерин	-		фиолет. раствор р-ция 2				

Система оценивания

За план определения 10 баллов.

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

Итого: 50 баллов