

Всероссийская олимпиада студентов «Я - профессионал»

Направление: «Химия»

Категория участия: Бакалавриат

Финал заключительного этапа

**Качественный и количественный анализ минерального сырья с синтезом
реагента для качественного анализа**

Задания, решения и критерии оценивания



Инструкция. Общие положения

- **Правила техники безопасности:** следуйте общепринятым правилам проведения химического эксперимента; в лаборатории запрещается принимать пищу и пить. Подробный инструктаж будет проведен непосредственно перед началом эксперимента.
- **Нарушение правил техники безопасности:** Вам будет сделано лишь одно предупреждение; в случае повторного нарушения Вы будете дисквалифицированы.
- **Время:** на выполнение практического тура отводится 4 астрономических часа.
- Записывайте **ответы в специально предназначенных местах в данной работе, обратную сторону листов можно использовать как черновик. На каждом листе укажите номер Вашего рабочего места! Графу «шифр» заполнять не нужно!**
- Обратитесь к дежурному члену жюри, если у Вас возникли **вопросы** по проведению тура или технике безопасности, Вам необходима замена посуды или реактивов, или Вам нужно выйти в туалет.
- Аккуратно сливайте **жидкие отходы** в специальную емкость (слив) или раковину, расположенную у Вашего рабочего места.
- **Вы можете использовать некоторую посуду в течение тура несколько раз. Мойте ее тщательно!** По завершении эксперимента оставьте всю посуду на своем рабочем месте, не следует ее мыть.
- Данный буклет состоит из 18 страниц (включая два титульных листа и периодическую таблицу химических элементов).



Посуда и оборудование

Наименование	Общее количество	Примечание
Общее оборудование		
Шпатель металлический маленький	1	
Стеклянная палочка	1	
Штатив с лапкой	1	
Весы аналитические	1	на общем стол
Стакан для слива	1	
Качественный анализ		
Пробирки	20	
Штатив на 20 пробирок (или 2 по 10)	1	
Пипетка Пастера	2	
Фарфоровая чашка	1	
Ложечка для сжигания	1	
Индикаторная бумага	несколько кусочков	в фарфоровой чашке
Количественный анализ		
Цилиндр мерный на 50 мл	1	
Воронка стеклянная маленькая	1	
Бюретка для титрования	1	
Пипетка Мора на 10 мл	1	
Пипетатор или груша	1	
Колба мерная, 100 мл	1	
Колба для титрования коническая	2	
Синтез		
Магнитная мешалка с магнитным якорем	1	
Воронка стеклянная большая	1	
Бумажный фильтр круглый	2	
Стакан на 100 или 150 мл	2	



Часовое стекло	1	
Термометр	1	
Воронка с стеклянным пористым фильтром на шлифе	1	
Колба Бунзена на шлифе	1	на стол
Водоструйный насос	1	на стол
Бюкс для продукта с номером места	1	
Баллон с кислородом	1	Общий возле вытяжного шкафа



Реактивы

Наименование	Общее количество	В чем находится	Подпись
Вода дистиллированная	500 мл	Промывалка	
Качественный анализ			
Сухие смеси веществ	7	Эппендорф	1-7
BaCl ₂ , 0.1 М	25 мл	Пробирка	BaCl ₂
KI, H ⁺ , 0.1 М	25 мл	Пробирка	KI
KOH, 0.5 М	25 мл	Пробирка	KOH
AgNO ₃ , 0.05 М	25 мл	Капельница на стол	AgNO ₃
Na ₃ [Co(NO ₂) ₆], 0.1 М	25 мл	Капельница на стол	Na ₃ [Co(NO ₂) ₆]
Количественный анализ			
Карналлит	1	В мерной колбе	Номер места
Аммиачный буфер	25 мл	Пластиковый стаканчик с крышкой	Аммиачный буфер
Индикатор эриохром черный Т	5 г	Эппендорф	Эриохром
ЭДТА, 0.05 М	125 мл	Банка с притёртой крышкой на 125 мл	ЭДТА
Синтез			
NaNO ₂	15 г	В стакане на 100 или 150 мл	
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	5 г	Пластиковый стаканчик с крышкой	Co(NO ₃) ₂
CH ₃ COOH, 50%	5 мл	Пластиковый стаканчик с крышкой	CH ₃ COOH
C ₂ H ₅ OH	50 мл	Банка с синей крышкой на 50 мл	C ₂ H ₅ OH



1. Теоретическая часть

Верхнекамское месторождение хемогенного происхождения калийно-магниевых солей является главной составной частью Соликамского калиеносного бассейна располагается в Пермском крае, на левом берегу р. Кама; крупнейшее в стране и одно из крупнейших в мире, разрабатываемое ПАО «ОХК «Уралхим». Подземным способом добывают галит, сильвин и карналлит – NaCl, KCl и $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$, соответственно. Минералы могут содержать примеси Br, Li, Rb, Cs, а также включения частиц глинистых минералов, гематита, гидроокислов железа и гипса.

1.1. Предположите, какие продукты можно получить, используя добываемое сырьё.

ТВ1 (3 б)

Здесь и далее буква или две буквы означают категорию вопроса, цифра номер этого вопроса в данной категории, в скобках – максимальный технический балл.

Оценивалась полнота ответа с учетом исходных данных. Рассуждение и обоснование записанных веществ приветствовалось. Ограничение одним веществом оценивалось минимально. Набор веществ и элементов позволяет предположить, какие вещества можно получить.

Предложенное сырьё позволяет использовать непосредственно соли NaCl, KCl и $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$, а также продукты их переработки.

Электролиз позволит получить щелочи и хлораты, хлор, натрий, калий, магний. Обменные реакции и термическая обработка нитраты и нитриты калия и натрия. Примесные металлы Li, Cs и Rb можно выделять из обогащенного сырья, даже если на данный момент это экономически не выгодно, также возможно получение брома и бромидов. Так как запасов железосодержащих руд и гипса достаточно, то минералы не используют и пока не предполагают использовать для их добычи.



1.2. Какие инструментальные методы проверки чистоты продуктов можно использовать?

ТВ2 (26)

1. Рентгенофазовый анализ
2. Рентгенофлуоресцентный анализ
3. Термогравиметрия для оценки содержания воды
4. Атомно-эмиссионный анализ

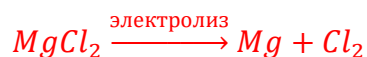
Два метода, применимых для неорганического сырья оценивались максимально

Карналлит – это основное сырьё для производства магния в России, где он используется как восстановитель при производстве стратегического продукта — титана.

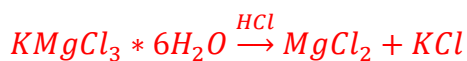
1.3. Предположите какими способами можно выделить магний из минерала и каким способом получить чистый металл. Запишите уравнения реакций и условия их проведения.

Т1 (16)

Получение металлического магния проводят **электролизом расплава хлористого магния**



Проведение электролиза расплава требует предварительного *обезвоживания* исходного сырья, важно **избегать гидролиза**, поэтому нагревание проводят в токе хлороводорода.



Электролитом является смесь хлоридов магния, калия и/или кальция. **Электролиз** проводят **с диафрагмой**, а всплывающий магний снимают с поверхности расплава.



2. Экспериментальная часть

Часть 1. Качественный анализ

В пронумерованных пробирках типа эппендорф находятся сухие смеси кристаллических образцов:

- смесь хлорида и сульфата калия;
- смесь хлорида натрия и хлорида калия;
- смесь хлорида и нитрата натрия;
- смесь нитрата и нитрита натрия;
- смесь дигидрофосфата и сульфата аммония;
- смесь сульфата магния и хлорида магния;
- карналлит.

Используя имеющиеся реактивы для качественного анализа (растворы KOH, BaCl₂, KI, AgNO₃, Na₃[Co(NO₂)₆]), универсальную индикаторную бумагу, дистиллированную воду и набор пробирок, фарфоровую чашку, ложечку для сжигания определите содержимое каждого бюкса.

2.1. Заполните приведенную далее Таблицу №1, указав в ней аналитические признаки (выпадение или растворение осадка, изменение цвета раствора, выделение газообразных веществ), сопровождающие реакции водных *растворов* указанных выше смесей с реагентами.



Таблица 1. Аналитические признаки реакций.

Смесь солей Реактив									
КОН	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений
ВaCl ₂	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений
KI, H ⁺	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений
AgNO ₃	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений
Индикаторная бумага	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений
КCl и K ₂ SO ₄	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений
NaCl и NaNO ₃	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений
NaNO ₃ и NaNO ₂	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений
NH ₄ H ₂ PO ₄ и (NH ₄) ₂ SO ₄	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений
MgSO ₄ ·6H ₂ O и MgCl ₂ ·6H ₂ O	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений
KCl·MgCl ₂ · 6H ₂ O	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений
	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений	нет изменений

T2 (4.26)

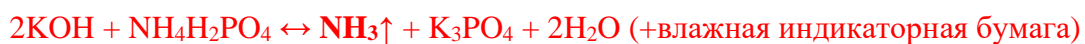
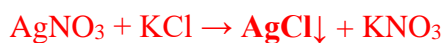
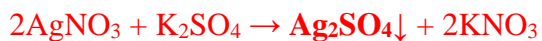
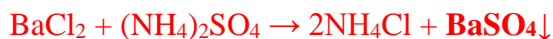
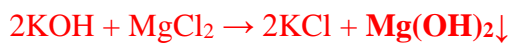
Каждая верно заполненная клетка оценивается в 0.1 б. Выпадение осадка, выделение газа без указания цвета оценивались в 0.05 б. Нитрит серебра растворим, осадок нитрита выпадет только при смешивании достаточно концентрированных растворов, для выпадения оксида среда недостаточно щелочная.



2.2. Запишите уравнения реакций в соответствии с заполненной вами Таблицей №1.

T3 (46)

Оценивали 8 значимых реакций (каждая по 0.5 б), записанных в полном или в сокращенном виде.





2.4. Установите содержимое каждой пробирки. Опишите по каким признакам вы идентифицировали образцы.

Э1 (36)

Логично изложенный порядок распознавания и наблюдаемых признаков, позволяющих однозначно идентифицировать образцы.

Э2 (76)

Результат определения состава каждого образца. Каждая верно определенная смесь оценивалась в 1 балл.

	вариант (№ места)	1	2	3	4	5	6	7
Состав смеси	1 (1, 4, 7, 10, 13, 16, 19)	NaNO ₃ NaNO ₂	KCl K ₂ SO ₄	NH ₄ H ₂ PO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄	KCl NaCl	MgSO ₄ MgCl ₂	KCl MgCl ₂	NaCl NaNO ₃
	2 (2, 5, 8, 11, 14, 17)	KCl NaCl	MgSO ₄ MgCl ₂	KCl MgCl ₂	KCl K ₂ SO ₄	NaNO ₃ NaNO ₂	NaCl NaNO ₃	NH ₄ H ₂ PO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄
	3 (3, 6, 9, 12, 15, 18)	MgSO ₄ MgCl ₂	NaCl NaNO ₃	KCl NaCl	NaNO ₃ NaNO ₂	KCl MgCl ₂	NH ₄ H ₂ PO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄	KCl K ₂ SO ₄



Часть 2. Количественный анализ

Вам предстоит определить массу навески карналлита $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ путем комплексометрического определения магния. Метод основан на способности ЭДТА образовывать в щелочной среде при $pH = 10$ комплексные соединения с ионами магния. Метод позволяет определять от 1 мг ионов магния в пробе с погрешностью ± 0.02 мг.

В мерной колбе на 100.0 мл находится навеска карналлита с небольшим количеством дистиллированной воды. Растворите полностью навеску, а затем доведите раствор до метки дистиллированной водой. Отберите пипеткой пробу 10.0 мл в коническую колбу для титрования, добавьте цилиндром 5 мл аммиачного буферного раствора, 50–70 мл дистиллированной воды, перемешайте. Добавьте твердый индикатор эриохром черный Т на кончике шпателя (окраска раствора должна быть четко видна). Перемешайте до растворения индикаторной смеси и титруйте стандартным 0.05 М раствором ЭДТА до перехода окраски из вишнево-красной в синюю. Проведите титрования до получения сходящихся результатов.

2.5. Результаты титрования занесите в таблицу ниже.

Показания бюретки, мл		Объем раствора ЭДТА, затраченный на титрование, мл
Исходное	Конечное	

Принятый вами средний объем ЭДТА (мл): _____

ЭЗ (10 б)

Отклонения объема $\Delta < 0.1$ мл 10 баллов, $0.1 < \Delta < 0.2$ мл 8 баллов, $\Delta > 0.2$ мл 6 баллов

2.6. Рассчитайте массу навески карналлита $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

Т4 (1 б) Верный расчет по найденному участником объему оценивался в 1 балл, в остальных случаях 0 баллов.

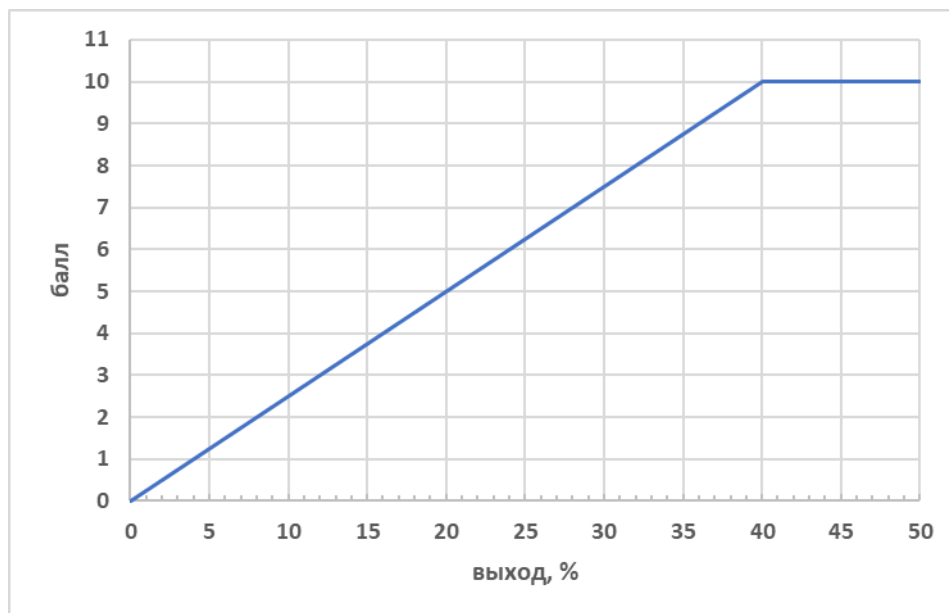
Масса навески: _____ г.



Часть 3. Синтез реактива Фишера

2.7. Взвесьте полученный продукт в бюкс с номером вашего места и сдайте его дежурному члену жюри.

Э4 (10 б)



Все образцы были вновь взвешены и рассчитан реальный выход. Баллы выставлены согласно приведенной зависимости балла от практического выхода (%).

2.8. Рассчитайте практический выход.

T5 (16)

Верный расчет выхода из данных участника оценивался в 1 балл, в остальных случаях 0 баллов.

Выход _____ %

2.9. Запишите уравнение протекающей реакции.

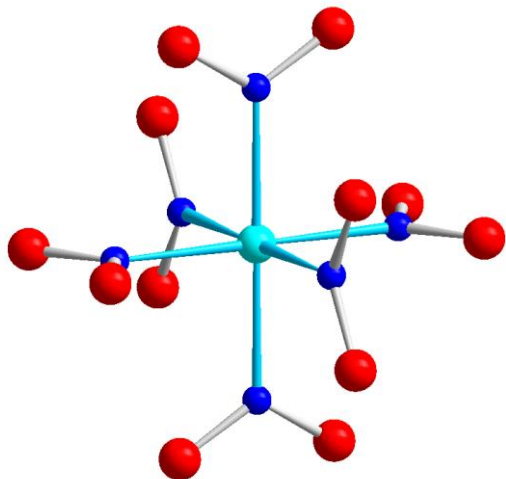
T6 (16)





2.10. Изобразите строение комплексного аниона реактива Фишера (форма аниона, атомы и порядок их связывания).

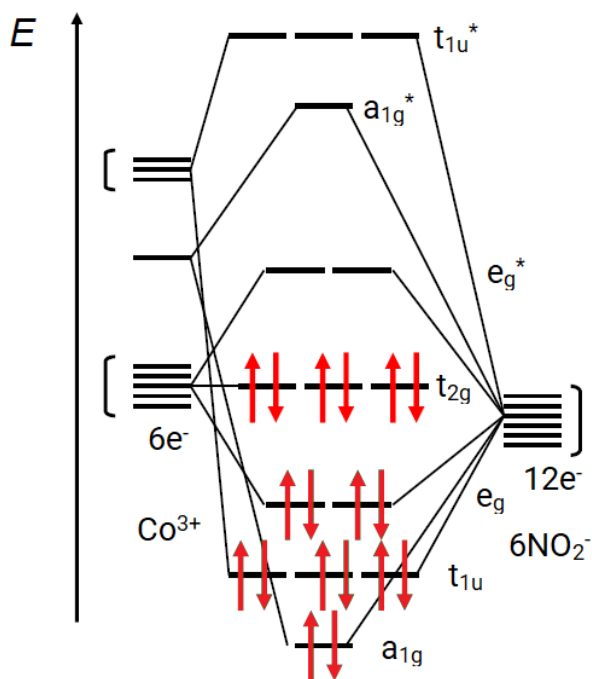
T7 (1 б)



Нарисован октаэдр (голубым цветом показан Co, синим N, красным O), указано, что нитрито группа координирована к атому кобальта атомом азота.

2.11. Опишите строение комплексного аниона реактива Фишера, используя метод молекулярных орбиталей. Изобразите энергетическую диаграмму комплекса, подпишите все орбитали и расположите электроны на них.

T8 (1 б)





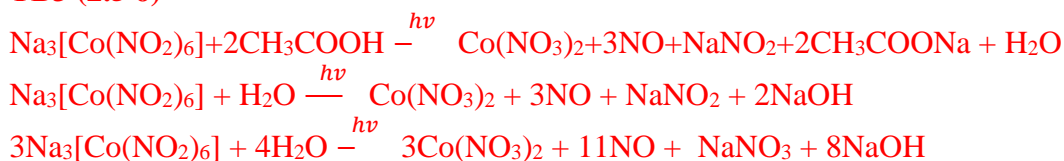
2.12. Определите кинетическую устойчивость комплекса. Ответ обоснуйте.

T9 (0.8 б)

Комплекс инертен, отсутствуют электроны на разрыхляющих e_g орбиталях. Полностью заполнен t_{2g} уровень.

2.13. Раствор гексанитристокобальтата(+3) натрия постепенно обесцвечивается. Запишите уравнение реакции фоторазложения комплекса.

ТВ3 (2.5 б)



Оценивание соблюдения правил техники безопасности и аккуратности при выполнении экспериментальной работы.

Максимум 2 технических балла. (1 балл в случае незначительных нарушений или неаккуратности при выполнении работы, 0 баллов – в случае грубых нарушений техники безопасности).

Оценка ТБ:		
------------	--	--

Общая схема оценивания

Вопросы категории Э – оценивание эксперимента. Суммарно 30 первичных баллов, умножается на коэффициент 2 – итого максимум **60 баллов**.

Вопросы категории Т – теоретические вопросы. Суммарно 15 первичных баллов, умножается на коэффициент 1.5 – итого максимум **22.5 баллов**.

Вопросы категории ТВ – творческие вопросы. Суммарно 7.5 первичных баллов, умножается на коэффициент 1 – итого максимум **7.5 баллов**.

Оценивание ТБ – техника безопасности и аккуратность выполнения работ. Суммарно 2 балла, умножается на коэффициент 5 – итого максимум **10 баллов**.

ИТОГО за финал максимум 100 баллов.



Периодическая Таблица химических элементов Д. И. Менделеева

1											18							
1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003	
3 Li 6.94	4 Be 9.01												5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95	
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80	
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3	
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -	
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -	

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -