

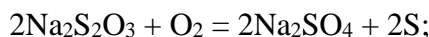
Региональный этап

Решение заданий 2 тура (11 класс)

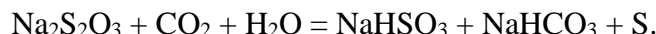
(авторы Филатова Е.А., Фурлетов А.А.)

А) Водный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ является неустойчивым в силу ряда причин:

- 1) жизнедеятельность тиобактерий, поглощающих тиосульфат натрия;
- 2) окисление тиосульфата натрия кислородом:



- 3) поглощение углекислого газа:



Основные приемы стабилизации раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:

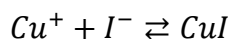
- 1) приготовление раствора на свежekiпяченной и охлажденной воде (удаление O_2 и CO_2);
- 2) добавление небольшого количества Na_2CO_3 для создания слабощелочной среды;
- 3) добавление небольшого количества $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ для подавления жизнедеятельности тиобактерий.

Б) При связывании восстановленной формы (Cu^+) в малорастворимое соединение (CuI) ее равновесная концентрация уменьшается. При этом величина равновесного электродного потенциала, определяемая уравнением Нернста, будет увеличиваться, что легко можно показать расчетом.

Запишем уравнение Нернста для пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ при температуре 25°C :

$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) + 0.059 \cdot \lg\left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}\right)$$

В присутствии иодид-ионов медь(I) образует малорастворимый осадок CuI :



$$K_s(\text{CuI}) = \text{PP}(\text{CuI}) = [\text{Cu}^+] \cdot [\text{I}^-]$$

Выразим равновесную концентрацию меди(I) и подставим ее в уравнение Нернста:

$$[\text{Cu}^+] = \frac{K_s(\text{CuI})}{[\text{I}^-]}$$

$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}) = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) + 0.059 \cdot \lg\left(\frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]}{K_s(\text{CuI})}\right)$$

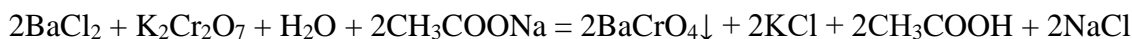
Стандартным электродным потенциалом называют равновесный электродный потенциал полуреакции при равновесных концентрациях (строго — при активностях) всех частиц, участвующих в равновесии, равных 1 моль/л. Отсюда:

$$E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}) = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) + 0.059 \cdot \lg\left(\frac{1}{K_s(\text{CuI})}\right) = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) - 0.059 \cdot \lg K_s(\text{CuI})$$

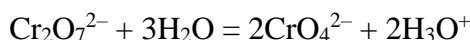
$$E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}) = 0.153 - 0.059 \cdot \lg(1.1 \cdot 10^{-12}) = 0.859 \text{ В}$$

Видно, что $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}) \gg E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)$ и $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}) \gg E^0(\text{I}_2/2\text{I}^-)$, то есть в присутствии иодид-ионов окислительная способность меди(II) увеличивается за счет образования малорастворимого CuI . Именно по этой причине медь(II) можно определять методом иодометрического титрования.

В) Дихромат калия в ацетатном буферном растворе образует с ионами Ba^{2+} желтый кристаллический осадок хромата бария:



В растворе, содержащем ионы $Cr_2O_7^{2-}$, имеет место кислотно-основное равновесие:



Равновесная концентрация хромат-иона в растворах с $pH \geq 2.5$ достаточна для того, чтобы произведение растворимости $BaCrO_4$ оказалось превышенным раньше, чем произведение растворимости $BaCr_2O_7$. Поэтому именно $BaCrO_4$ выпадает в осадок.

Экспериментальное задание:

Массу (г) ионов бария в мерной колбе можно рассчитать по формуле:

$$m(Ba), г = 2 \cdot \left(\frac{c(K_2Cr_2O_7) \cdot V(K_2Cr_2O_7)}{1000} - \frac{c(Na_2S_2O_3) \cdot \bar{V}(Na_2S_2O_3)}{6000} \right) \cdot M(Ba) \cdot \frac{V_{к.}}{V_{ал.}}$$

где $c(K_2Cr_2O_7)$ — молярная концентрация раствора дихромата калия (моль/л), $c(Na_2S_2O_3)$ — молярная концентрация раствора тиосульфата натрия (моль/л), $V(K_2Cr_2O_7)$ — объем раствора дихромата калия, введенный в реакционную смесь (мл), $\bar{V}(Na_2S_2O_3)$ — средний объем раствора тиосульфата натрия, затраченный на титрование фильтрата (мл), $M(Ba)$ — молярная масса бария (г/моль), $V_{к.}$ — объем мерной колбы (мл), $V_{ал.}$ — объем аликвоты разбавленного раствора хлорида бария, отобранной для проведения единичного титрования (мл).

Система оценивания:

- | | |
|--|------------------------|
| А) Причины неустойчивости раствора тиосульфата натрия | 0.4 б. × 3 = 1.2 балла |
| Уравнения реакций с O_2 и CO_2 | 0.4 б. × 2 = 0.8 балла |
| Приемы, используемые для стабилизации раствора | 0.5 б. × 2 = 1 балл |
| Б) Обоснованный вывод о том, почему титрование возможно | 1 балл |
| Вывод стандартного потенциала пары Cu^{2+}/CuI | 2 балла |
| В) Уравнение реакции | 1.5 балла |
| Объяснение, почему в осадок выпадает $BaCrO_4$ | 1.5 балла |

Точность определения концентрации раствора $Na_2S_2O_3$ оценивается, исходя из разницы (ΔV , мл) между величиной среднего объема титранта, который участник затратил на титрование аликвоты раствора дихромата калия, и ожидаемым значением, в соответствии с таблицей:

Стандартизация $Na_2S_2O_3$	
ΔV , мл	Баллы
≤ 0.10	5
0.10 – 0.20	4
0.20 – 0.30	3
0.30 – 0.50	2
0.50 – 1.00	1
>1.00	0

Точность титрования оценивается, исходя из разницы (ΔV , мл) между величиной среднего объема раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, который участник затратил на титрование фильтрата, и ожидаемым значением, в соответствии с таблицей:

Определение ионов бария	
ΔV , мл	Баллы
≤ 0.10	8
0.10 – 0.20	6
0.20 – 0.30	4
0.30 – 0.50	2
0.50 – 1.00	1
>1.00	0

Правильность расчета молярной концентрации раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1 балл

Правильность расчета массы ионов бария в мерной колбе 2 балла

Повторная выдача анализируемого раствора BaCl_2 – 1.5 балла (за каждый случай)

Повторная выдача навески $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – 1.5 балла (за каждый случай)

Порча лабораторной посуды или оборудования – 1.5 балла (за каждый случай)

Всего **25 баллов**