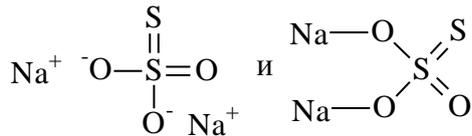
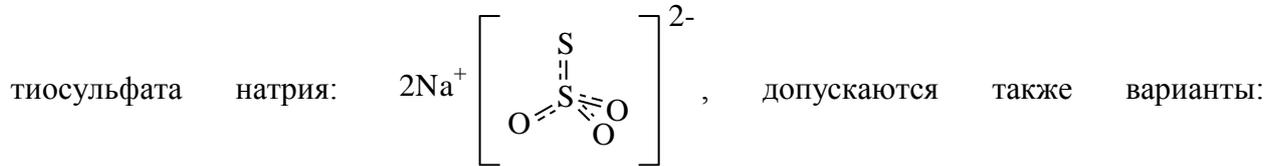


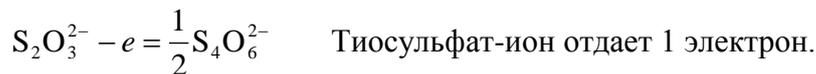
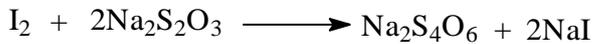
Одиннадцатый класс

(Апери В.В.)

1) Брутто-формула тиосульфата натрия: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; структурная формула



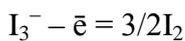
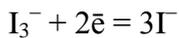
Взаимодействие тиосульфата с иодом:



2) Ион I_3^- (трийодид) образуется в результате реакции выделяющегося иода с избытком иодида калия: $\text{I}_2 + \text{I}^- = \text{I}_3^-$

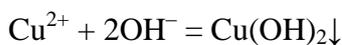
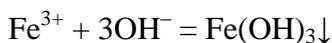
Его образование важно, так как этот процесс обеспечивает растворение иода; сам по себе иод плохо растворим в воде и большой его избыток выпал бы в виде осадка, образование которого затруднило титрование и привело бы к возникновению погрешностей.

Данный ион может как восстанавливаться, так и окисляться:



3) Определение меди (II) иодометрическим титрованием возможно вследствие того, что образование нерастворимого иодида меди (I) CuI смещает равновесие $\text{Cu}^{2+} + \bar{e} = \text{Cu}^+$ вправо (стандартный электродный потенциал пары $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$ больше такового для пары $\text{I}_3^-/3\text{I}^-$).

4) Иодометрическое определение железа (III) и меди (II) невозможно в щелочной среде из-за образования нерастворимых гидроксидов этих металлов, а также в результате диспропорционирования образующегося иода:



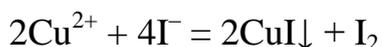
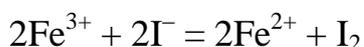
Решение практической части.

Ниже приведен один из возможных вариантов решения. Пусть участнику выдан раствор, полученный смешиванием 9 мл 0,200 М (0,032 г/мл) CuSO_4 и 11 мл 0,125 М (0,050 г/мл) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Таким образом, масса безводных солей в нем составляет: $m = 0,032 \cdot 9 + 0,05 \cdot 11 = 0,838$ г. Проверочное значение массы сульфата меди равно: $m(\text{CuSO}_4) = 0,032 \cdot 9 = 0,2882$. Пусть концентрация тиосульфата натрия равна 0,0512 М.

Решение

Полученный в колбе раствор доведем до метки дистиллированной водой, закроем пробкой и тщательно перемешаем.

Проведем определение суммы железа и меди по методике 1.

Решение задания 1:

(допускается написание уравнений в молекулярном виде и вариант с образованием триодид-иона)

Результаты титрования:

$$V_1 = 8,9 \text{ мл}$$

$$V_2 = 9,0 \text{ мл}$$

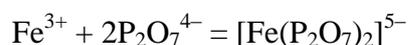
$$\underline{V_3 = 8,8 \text{ мл}}$$

$$V_{\text{ср}}^{(1)} = 8,9 \text{ мл}$$

Проведем определение меди по методике 2.

Решение задания 2:

Пирофосфат натрия: $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Его роль при определении меди в присутствии железа состоит в связывании железа (III) в комплекс по реакции:



Этот процесс препятствует взаимодействию железа (III) с иодид-ионами.

Наблюдения и их объяснение:

- При добавлении к зеленому раствору смеси пирофосфата натрия наблюдается образование голубого раствора; причина – комплекс железа с пирофосфатом бесцветный, комплекс меди с пирофосфатом в щелочной среде – голубой.
- При последующем добавлении соляной кислоты наблюдается образование бледно-голубого раствора; причина – комплексы меди с пирофосфатом в кислой среде бесцветный.

- При последующем добавлении раствора иодида калия наблюдается образование темно коричневого раствора и выпадение осадка; причина – окисление иодида ионами меди (II) приводит к выделению иода и образованию нерастворимого белого иодида меди (I)
- При последующем добавлении тиосульфата наблюдается уменьшение интенсивности окраски суспензии до светло-желтой; причина – взаимодействие иода с тиосульфатом с образованием бесцветных продуктов
- При последующем добавлении крахмала наблюдается образование темно-синей (иссиня-черной) смеси; причина – крахмал реагирует с неоттитрованным иодом с образованием синих комплексов
- При последующем добавлении тиосульфата наблюдается уменьшение интенсивности синей окраски и, в итоге, образование белой суспензии; причина – тиосульфат реагирует с иодом и синие комплексы иода с крахмалом разрушаются.

Результаты титрования:

$$V_1 = 3,5 \text{ мл}$$

$$V_2 = 3,7 \text{ мл}$$

$$V_3 = 3,6 \text{ мл}$$

$$V_{\text{ср}}^{(2)} = 3,6 \text{ мл}$$

Решение задания 3:

При определении меди на фоне железа в систему вводится пиррофосфат натрия, представляющий собой соль слабой по четвертой ступени диссоциации кислоты, что в результате гидролиза сильно повышает pH раствора. Чтобы понизить pH до требуемого значения приходится добавлять значительно больше соляной кислоты.

Решение задания 4:

Крахмал может образовывать с иодом не только растворимые, но и плохо растворимые комплексы. При высокой концентрации иода происходило бы их выпадение в осадок, медленно реагирующий с тиосульфатом. Таким образом, часть иода осталась бы связанной, что привело бы к увеличению погрешности титрования.

Обозначим концентрацию железа за x , меди – за y , а тиосульфата – за z . При титровании суммы металлов:

$$(x + y)V_{\text{аликв.}} = zV_{\text{ср}}^{(1)} \text{ (уравнение 1)}$$

При титровании только меди:

$$yV_{\text{аликв.}} = zV_{\text{ср}}^{(2)} \text{ (уравнение 2)}$$

Это система из двух уравнений. Третье уравнение составим с учетом известной общей массы безводных сульфатов:

$$\frac{1}{2} M(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3)xV_{\text{колбы}} + M(\text{CuSO}_4)yV_{\text{колбы}} = m \text{ (уравнение 3)}$$

Поделим уравнение 1 на уравнение 2: $x/y + 1 = V_{\text{ср}}^{(1)} / V_{\text{ср}}^{(2)}$.

Откуда $x/y = 8,9/3,6 - 1 = 1,472$ и $x = 1,472y$

Подставим x в уравнение 3: $200 \cdot 1,472y \cdot 0,1 + 160 \cdot y \cdot 0,1 = 0,838$.

Отсюда $y = 0,01844 \text{ M}$

Тогда $x = 0,02715 \text{ M}$

$$m(\text{CuSO}_4) = 160 \cdot 0,01844 \cdot 0,1 = \underline{0,295 \text{ г}}$$

$$m(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 200 \cdot 0,02715 \cdot 0,1 = \underline{0,543 \text{ г}}$$

Вычислим концентрацию тиосульфата: $z = yV_{\text{аликв.}}/V_{\text{ср}}^{(2)} = 0,01844 \cdot 10/3,6 = \underline{0,0512 \text{ M}}$.

Система оценивания:

Участник оценивается по следующим позициям:

1) Ответы на вопросы теоретической части:

Вопрос 1

| | |
|---------------------------------|-----------------|
| Брутто-формула тиосульфата | 1 балл |
| Структурная формула тиосульфата | 2 балла |
| Взаимодействие с иодом | 2 балла |
| Число отдаваемых электронов | 1 балла |
| Всего | 6 баллов |

Вопрос 2

| | |
|-------------------------------------|----------------|
| Реакция образования триодид-иона | 1 балл |
| Объяснение важности его образования | 1 балл |
| Полуреакции по 0,5 балла | 1 балл |
| Всего | 3 балла |

Вопрос 3

| | |
|--------------|----------------|
| Всего | 3 балла |
|--------------|----------------|

Вопрос 4

| | |
|------------------------------|----------------|
| Уравнения реакций по 1 баллу | 3 балла |
| Всего | 3 балла |

Всего за теоретическую часть: 15 баллов

2) Выполнение практической части:

Критерием оценки являются абсолютные величины разности (Δm , г; и Δc , моль/л) между истинными значениями массы сульфата меди в смеси (г) и концентрации тиосульфата и соответствующими величинами, полученными участником (г; и моль/л), в

соответствии со следующей таблицей:

| Δm , г | Баллы 1 | Δc , моль/л | Баллы 2 |
|----------------|---------|---------------------|---------|
| $\leq 0,015$ | 12 | $\leq 0,003$ | 12 |
| 0,015 – 0,025 | 11 | 0,003 – 0,005 | 11 |
| 0,025 – 0,035 | 10 | 0,005 – 0,007 | 10 |
| 0,035 – 0,050 | 8 | 0,007 – 0,010 | 8 |
| 0,050 – 0,070 | 6 | 0,010 – 0,015 | 6 |
| $> 0,070$ | 4 | $> 0,015$ | 4 |

Общий бал за выполнение эксперимента складывается из «Баллов 1» и «Баллов 2», найденных по таблице;

Всего за выполнение эксперимента: 24 балла

3) Решение заданий практической части:

Задание 1

Уравнения реакций по 1 баллу 2 балла

Всего 2 балла;

Задание 2

Уравнение реакции с пирофосфатом 1 балл

Объяснение наблюдаемых явлений по 0,5 балла 3 балла

Всего 4 балла

Задание 3

Всего 1 балл

Задание 4

Всего 1 балл

Всего за выполнение заданий практической части 8 баллов

4) Техника эксперимента 3 балла

Итого 50 баллов

Штрафы за нарушения техники безопасности и техники эксперимента (**не более 3 баллов**):

| Нарушение | Штраф, баллы | Действия комиссии |
|---|--------------|--|
| Грубое нарушение техники безопасности (поведение, неаккуратная работа с кислотой, отбор аликвот ртом и др.) | 3 | Строгое предупреждение |
| Порча посуды, оборудования | 2 | Выдать новое оборудование |
| Потеря выданного образца | 2 | Выдать новый образец, зафиксировать новый номер задачи |
| Нарушение техники работы (титрование в стакане, воронка в бюретке, пролив растворов и др.) | 1 | Замечание |