

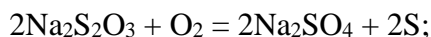
Региональный этап

Решение заданий 2 тура (11 класс)

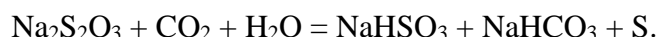
(авторы Филатова Е.А., Фурлетов А.А.)

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  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ :

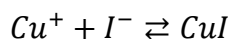
- 1) приготовление раствора на свежekiпяченной и охлажденной воде (удаление  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$ );
- 2) добавление небольшого количества  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  для создания слабощелочной среды;
- 3) добавление небольшого количества  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  для подавления жизнедеятельности тиобактерий.

Б) При связывании восстановленной формы ( $\text{Cu}^+$ ) в малорастворимое соединение ( $\text{CuI}$ ) 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  $25^\circ\text{C}$ :

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

В присутствии иодид-ионов медь(I) образует малорастворимый осадок  $\text{CuI}$ :



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

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

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

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

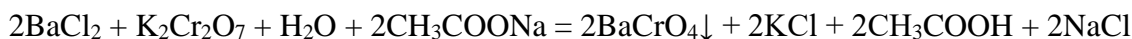
Стандартным электродным потенциалом называют равновесный электродный потенциал полуреакции при равновесных концентрациях (строго — при активностях) всех частиц, участвующих в равновесии, равных 1 моль/л. Отсюда:

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

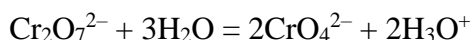
$$E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}) = 0.153 - 0.059 \cdot \lg(1.1 \cdot 10^{-12}) = 0.859 \text{ В}$$

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  $\text{CuI}$ . 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:**

- |  |                        |
|--|------------------------|
| <b>А) Причины неустойчивости раствора тиосульфата натрия</b>   | 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    |
| <b>Б) Обоснованный вывод о том, почему титрование возможно</b> | 1 балл                 |
| Вывод стандартного потенциала пары $Cu^{2+}/CuI$               | 2 балла                |
| <b>В) Уравнение реакции</b>                                    | 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 ( $\Delta V$ , мл) между величиной среднего объема титранта, который участник затратил на титрование аликвоты раствора дихромата калия, и ожидаемым значением, в соответствии с таблицей:

Стандартизация $Na_2S_2O_3$	
$\Delta V$ , мл	Баллы
$\leq 0.10$	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 ( $\Delta V$ , 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:

<b>Определение ионов бария</b>	
$\Delta V$ , мл	Баллы
$\leq 0.10$	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  $\text{BaCl}_2$  – 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**