

Задания

Девятый класс

Задание: Вам выдана сухая смесь трех солей из следующего набора: PbCl_2 , BaCl_2 , MgCl_2 , ZnCl_2 и CdCl_2 . Используя имеющиеся на столе реактивы и оборудование определите состав катионов в смеси солей. Составьте схему анализа. Напишите уравнения реакций. Ответьте на теоретические вопросы:

1. Какие комплексные соединения могут быть получены из всего набора хлоридов, перечисленных выше с использованием предложенных Вам реактивов? Напишите формулы комплексных соединений и назовите их.

2. В структуре комплексных соединений принято выделять части, которым даны определенные названия. На примере одного из приведенных Вами в решении задания 1 комплексов покажите эти части и укажите их названия.

3. Оксиды каких металлов, входящих в состав вышеуказанного набора солей, обладают амфотерными свойствами? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

Реактивы: HCl , H_2SO_4 , NaOH , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Na_2S .

Оборудование: горелка, спиртовка или водяная баня, штатив с пробирками, стеклянная палочка.

Десятый класс

Часть 1

*«Каждый охотник желает знать где сидит фазан»
«Как однажды Жак-звонарь городской сломал фонарь»*

В этом году исполняется сразу две знаменательные юбилейные даты, относящиеся к предложенной Вам сегодня экспериментальной задаче.

Первая – 110 лет назад на заседании биологического отделения Варшавского общества естествоиспытателей впервые публично был представлен доклад русского биохимика «О новой категории адсорбционных явлений и о применении их к биохимическому анализу». Именно эта дата считается датой открытия одного из самых востребованных современных химических методов разделения и анализа смесей веществ. Название этого метода происходит от древнегреческого « $\chi\rho\omicron\mu\alpha$ » и, что примечательно, в переводе на русский язык совпадает с написанием фамилии того самого ученого, впервые его открывшего.



1. Укажите название метода разделения и анализа, о котором идет речь.

Вторая знаменательная дата – 100 лет спустя вручения Нобелевской премии «За работу о природе связей атомов в молекулах в области неорганической химии» известному швейцарскому химику. Именно этот химик является основоположником современной теории строения комплексных соединений.



2. Приведите фамилию (и, может быть, даже имя?!) этого химика.

Читая приведенные выше цитаты, а также учитывая изложенные сведения о Юбилеях, Вы, наверное, догадались, что сегодня в задании речь пойдет о цветных неорганических веществах, некоторые из которых, вероятно, будут комплексными соединениями. Да, действительно, это так!

Среди огромного разнообразия неорганических веществ наиболее «красочными» являются соединения переходных металлов. На Вашем столе представлены соединения двух из этих металлов – $K_2Cr_2O_7$ и $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Они находятся в склянках с надписями «оранжевый» и «голубой».

3. Не прибегая к каким-либо дополнительным идентификационным признакам (кроме указанного цвета), соотнесите указанную окраску вещества с его формулой:

Помимо этих веществ в качестве исходных, для выполнения задания Вы можете также использовать дополнительные реактивы и оборудование.

Дополнительные реактивы: концентрированная серная кислота, концентрированный водный раствор аммиака, 1 М раствор гидроксида натрия, 0,1 М раствор хлорида бария, этанол (96 %), дистиллированная вода.

Оборудование: штатив с 10 пробирками для проведения экспериментов, водяная баня, пробиркодержатель, 3 пластиковые пипетки (объемом ~3 мл), 7 сухих склянок с пробками и надписями цветов.

По предложенным ниже схемам цветовых переходов Вам необходимо будет получить вещества, окраска которых соответствует оставшимся пяти цветам радуги. При этом есть важные ограничения:

- 1) в каждом из случаев количество «стрелок» (\rightarrow) соответствует количеству осуществленных *химических реакций*;
- 2) в каждом случае окрашенное конечное соединение (не смесь соединений) должно находиться в пробирке в виде осадка или геля (над осадком может быть какая-либо жидкость).

Примечание: Безусловно, человеческий глаз – намного более чувствительный «инструмент», чтобы различать лишь 7 цветов! Поэтому при выполнении этого задания необходимо предлагать вещества наиболее близкие по оттенкам к указанным цветам (т. е. серо-зеленый осадок можно считать зеленым, голубовато-синий – синим и т.д.).

Итак, схемы цветовых переходов:

Цвет исходного соединения		Цвет получаемого соединения
оранжевый	\longrightarrow	<u>к</u> расный↓
		<u>о</u> ранжевый** *
оранжевый	\longrightarrow	<u>ж</u> елтый↓
оранжевый	$\longrightarrow \dots \longrightarrow$	<u>з</u> еленый↓
		<u>г</u> олубой***
голубой	\longrightarrow	<u>с</u> иний↓
голубой	\longrightarrow	<u>ф</u> иолетовый ↓

4. Приведите формулы окрашенных соединений (к, ж, з, с, ф), которые Вы предполагаете получить, и подтвердите свой ответ уравнениями реакций, позволяющими Вам осуществить перечисленные выше цветовые переходы (помните об ограничениях (1) и (2)!).

Видимая окраска вещества обусловлена тем, что некоторые из цветов УФ и видимой части спектра поглощаются, а некоторые отражаются этим веществом.

5. Какую окраску должно иметь вещество, если оно поглощает все цвета спектра?

6. Какую окраску должно иметь вещество, если оно отражает все цвета спектра?

Вроде бы, у Вас получены (по крайней мере, «на бумаге») вещества всех цветов радуги, но не хватает еще черного и белого веществ.

7. Попробуйте предложить получение и этих соединений в результате *одностадийных превращений исходного голубого вещества* (помните об ограничениях (1) и (2)!).

*** Вещество этого цвета у Вас уже есть, его получать не нужно.

Часть 2

Теперь, когда Вы предварительно осмыслили планируемую сегодня экспериментальную работу и сдали свои ответы членам Жюри, напоминаем схемы превращений, которые необходимо осуществить. В этих схемах приведены формулы окрашенных соединений (как исходных, так и тех, которые Вам необходимо получить; если Вы ранее предложили какие-то другие варианты веществ, они, безусловно, будут оценены, но получать экспериментально необходимо именно перечисленные ниже соединения).

<i>Цветовой переход</i>	<i>Схема соответствующих превращений</i>
оранжевый → <u>к</u> расный	$K_2Cr_2O_7 \rightarrow CrO_3 \downarrow$
оранжевый → <u>ж</u> елтый	$K_2Cr_2O_7 \rightarrow BaCrO_4 \downarrow$
оранжевый → ... → <u>з</u> еленый	$K_2Cr_2O_7 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 \rightarrow Cr(OH)_3 \downarrow$
голубой → <u>с</u> иний	$CuSO_4 \cdot 5H_2O \rightarrow Cu(OH)_2 \downarrow$
голубой → <u>ф</u> иолетовый	$CuSO_4 \cdot 5H_2O \rightarrow [Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O \downarrow$
голубой → <u>ч</u> ерный	$CuSO_4 \cdot 5H_2O \rightarrow CuO \downarrow$
голубой → <u>б</u> елый	$CuSO_4 \cdot 5H_2O \rightarrow BaSO_4 \downarrow$

Используя предложенные реактивы и оборудование, осуществите упомянутые цветовые переходы и выделите все указанные вещества в виде осадка (геля). Полученные окрашенные вещества (осадок + раствор) аккуратно поместите в склянки с надписями соответствующего цвета, закройте склянки пробками и представьте члену Жюри при сдаче работы.

Если некоторые из веществ в результате проведенной реакции образуются лишь в виде раствора, можно воспользоваться методами понижения их растворимости, обычно применяемыми в лабораторной практике**. Если Вам так и не удалось получить вещество нужной окраски в виде осадка (геля), а получен лишь раствор, все равно представьте этот раствор члену Жюри в склянке с надписью соответствующего цвета.

8. *Напишите уравнения реакций, которые Вы осуществили.*

** Следует помнить, что применяемый в этом случае метод не должен приводить к разрушению полученного в растворе продукта.

Одиннадцатый класс

Иодометрическое титрование (иодометрия) представляет собой удобный метод определения различных окислителей. Суть этого метода заключается во взаимодействии определяемого окислителя с иодид-ионами с образованием иода, который затем титруют стандартным раствором тиосульфата натрия. В качестве индикатора используют крахмал, который образует с иодом интенсивно окрашенные в синий цвет комплексы.

Исходя из сути метода, можно заключить, что иодометрия пригодна для определения окислителей, стандартный электродный потенциал которых выше, чем у пары иод/иодид, а точнее $I_3^-/3I^-$ (+0,545 В). Так, например, иодометрически можно определять железо (III). Потенциал пары Fe^{3+}/Fe^{2+} равен +0,771 В, поэтому равновесие $2Fe^{3+} + 2I^- = 2Fe^{2+} + I_2$ сильно смещено вправо и реакция протекает количественно.

Сегодня Вам предстоит иодометрическое определение железа (III) и меди (II). Но прежде чем приступить к его выполнению, ответьте на следующие вопросы:

1. Запишите брутто- и структурную формулы тиосульфата натрия. Как протекает его взаимодействие с иодом? Запишите уравнение реакции. Сколько электронов отдает один тиосульфат-ион в этой реакции?

2. В условии упоминается ион I_3^- . Как он образуется в рассматриваемой системе? Поясните ответ уравнением реакции. Почему его образование важно для успешного титрования? Какие свойства проявляет данный ион в отношении окислителей и восстановителей? Ответ проиллюстрируйте уравнением (-ями) соответствующей (-их) полуреакции (-й).

3. Стандартный электродный потенциал пары Cu^{2+}/Cu^+ равен +0,153 В, что намного ниже потенциала пары $I_3^-/3I^-$. Тем не менее, медь (II) можно определять методом иодометрического титрования. Почему это все-таки возможно?

4. Иодометрическое определение железа (III) и меди (II) проводят в кислой среде. Почему оно не может быть осуществлено при высоких значениях pH? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

Теперь перейдем к практической части работы. В воде растворили смесь безводных сульфатов железа (III) ($Fe_2(SO_4)_3$, $M = 400$ г/моль) и меди (II) ($CuSO_4$, $M = 160$ г/моль) известной массы. Полученный раствор ($V = 100$ мл) находится в колбе перед Вами. В склянках имеются все необходимые для проведения иодометрического титрования реактивы, в том числе титрант – раствор тиосульфата натрия. Но есть одна проблема: при

приготовлении титранта на склянках забыли указать его концентрацию, а никаких первичных стандартов для ее установления у Вас нет...

Ниже приведены методики иодометрического титрования железа и меди. Проведите анализ выданного Вам раствора и найдите массы (г) сульфатов железа и меди в исходной смеси безводных сульфатов, а кроме того, установите концентрацию (моль/л) тиосульфата натрия.

При заполнении лабораторного журнала выполните следующие задания:

1. Запишите уравнения реакций железа (III) и меди (II) с иодид-ионами.
2. Запишите формулу пиррофосфата натрия. Какова его роль при определении меди в присутствии железа? Отметьте и объясните цветовые эффекты при последовательном добавлении к анализируемому раствору пиррофосфата натрия, соляной кислоты, иодида калия, тиосульфата натрия, крахмала и вновь тиосульфата натрия.
3. Объясните, почему при определении суммы железа и меди добавляют всего 2 мл соляной кислоты, а при определении меди в присутствии железа – 10 мл. Ответ обоснуйте.
4. Ответьте на вопрос, почему индикатор крахмал добавляют не сразу перед началом титрования, а только после оттитровывания до бледно-желтой окраски.

Реактивы.

Тиосульфат натрия, раствор с неизвестной концентрацией.

Пиррофосфат натрия (декагидрат), 5%-ный раствор.

Иодид калия, KI, 20 %-ный раствор.

Соляная кислота, HCl, 1 М раствор.

Крахмал, свежеприготовленный 1%-ный раствор.

Оборудование.

Пронумерованная ёмкость, содержащая 100 мл анализируемого раствора – 1 шт.

Пипетка аликвотная на 10 мл – 1 шт.

Груша резиновая или пипетатор – 1 шт.

Коническая колба для титрования на 100 мл – 2 шт.

Воронка маленькая для бюретки – 1 шт.

Стакан под бюретку на 50 – 100 мл – 1 шт.

Бюретка на 25 мл – 1 шт.

Штатив для бюретки – 1 шт.

Проведение анализа*.

1. *Определение суммы железа и меди.* Аликвотную часть анализируемого раствора 10,00 мл пипеткой переносят в коническую колбу для титрования вместимостью 100 мл, добавляют 2 мл раствора HCl, 10 мл раствора KI, выдерживают 3 мин и титруют раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски. Затем добавляют несколько капель раствора крахмала и продолжают медленно титровать при перемешивании до тех пор, пока суспензия не станет белой. Титрование повторяют до получения как минимум 3-х результатов, отличающихся не более чем на 0,1 мл. Результаты усредняют и визируют у члена жюри.

2. *Определение меди в присутствии железа.* Аликвотную часть раствора 10,00 мл пипеткой переносят в коническую колбу для титрования вместимостью 100 мл, добавляют 20 мл раствора пиррофосфата натрия, 10 мл HCl, 10 мл раствора KI и оставляют на 10 мин. Затем титруют раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски. Вводят несколько капель раствора крахмала и продолжают медленно титровать до тех пор, пока суспензия не станет белой. Если через несколько минут суспензия окрасится в синий цвет, ее снова титруют до белого цвета (дотитровывают). При этом записывают суммарный объем тиосульфата, пошедший на титрование. Титрование повторяют до получения как минимум 3-х результатов, отличающихся не более чем на 0,1 мл. Результаты усредняют, и визируют у члена жюри.

*Обращайте внимание на происходящие изменения в ходе анализа (изменение цвета, выпадение осадка, выделение газа и т. д.) и записывайте эти изменения.

Решения

Девятый класс

(Апяри В. В., Будко Е. В., Саморукова О. Л.)

В зависимости от состава смесей возможны различные варианты анализа. Ниже приведен один из них.

Составим схему анализа (рис. 1). (Схема анализа может быть представлена как в виде блок-схемы, так и в виде описания последовательности действий; здесь приведены оба варианта)

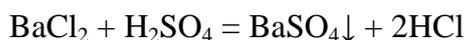
Выполнение анализа.

Проверяем смесь на растворимость в воде. Для этого небольшое количество смеси помещаем в пробирку и добавляем воду. Если вся смесь растворяется в воде, то это значит, что в смеси отсутствуют ионы Pb^{2+} . Если смесь растворяется частично, то подогреем пробирку на горелке и увидим, что смесь растворяется полностью, а при охлаждении частично выпадает в осадок. Это значит, что в смеси присутствуют ионы Pb^{2+} .

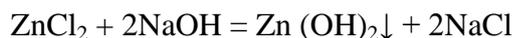
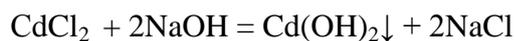
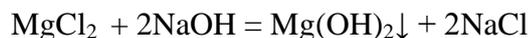
В зависимости от предварительных испытаний возможны варианты решения.

1. Смесь солей растворилась полностью. Предполагаем, что нет ионов Pb^{2+} , возможно присутствуют ионы Ba^{2+} .

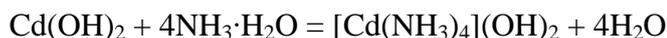
Небольшую порцию анализируемого образца растворяем в дистиллированной воде. Добавляем раствор H_2SO_4 , выпадает белый осадок, который не растворяется в HCl и $NaOH$. Значит, присутствует ион Ba^{2+} .

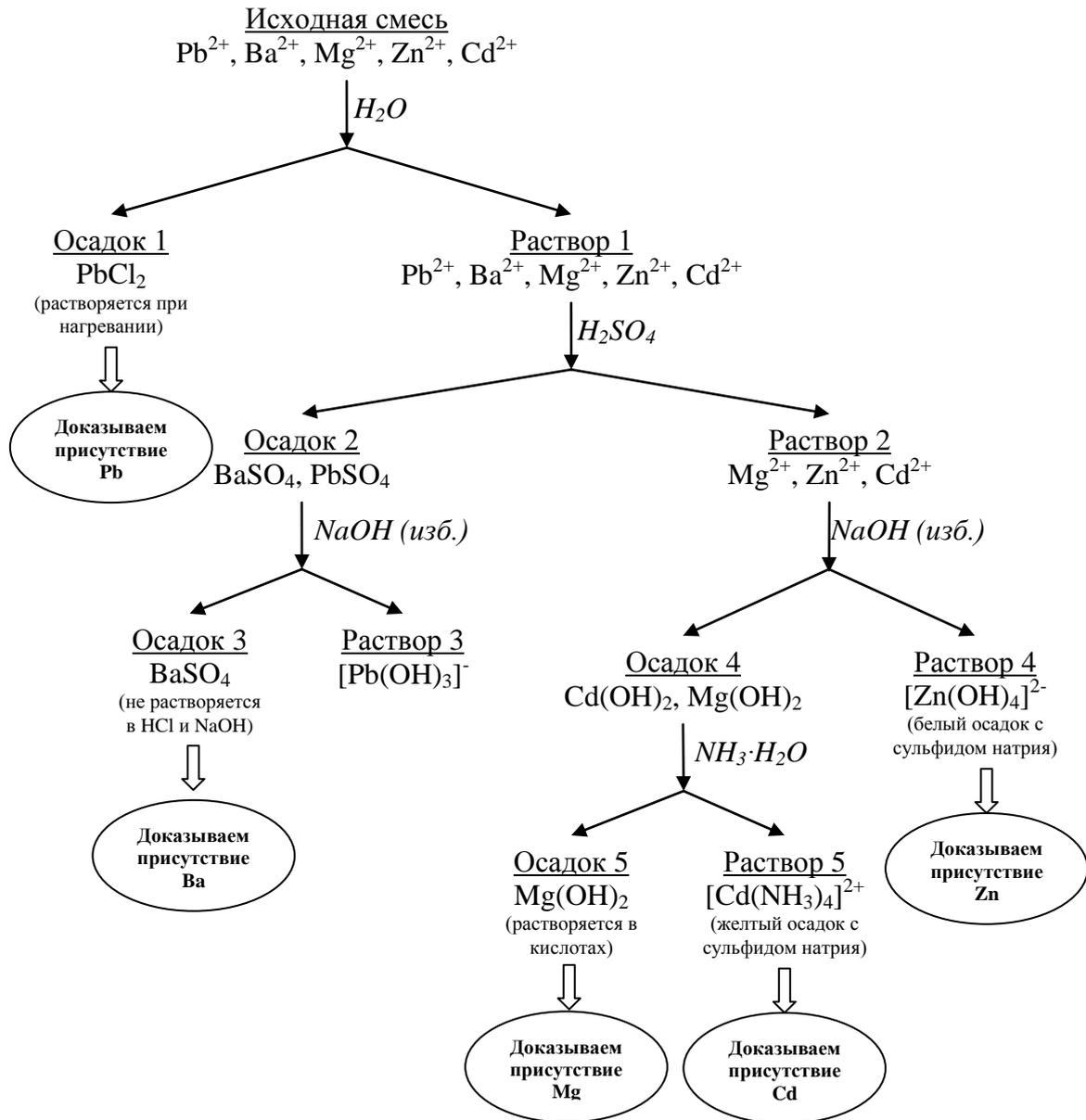


Сливаем раствор с осадка и к раствору медленно по каплям добавляем раствор $NaOH$. Наблюдаем выпадение осадка, а при добавлении избытка щелочи, частичное его растворение. Возможно, присутствуют катионы Mg^{2+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} .

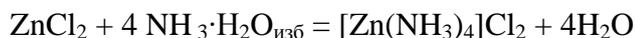
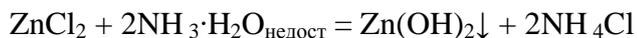
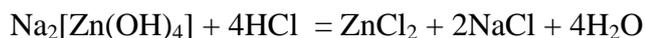


Отделяем осадок от раствора. К осадку (возможные компоненты: $Cd(OH)_2$, $Mg(OH)_2$) добавляем раствор NH_4OH , осадок растворяется. Значит, отсутствуют ионы Mg^{2+} и присутствуют ионы Cd^{2+} .





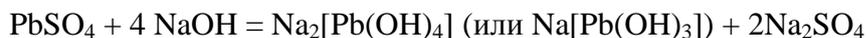
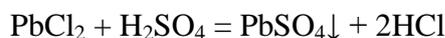
Ко второй части раствора добавляем HCl для перевода цинка в катионную форму и по каплям – раствор аммиака. Выпадает осадок, который растворяется в избытке реактива.



Образование ZnS и подтверждение амфотерных свойств ионов Zn^{2+} и доказывает его присутствие в смеси.

2. Смесь солей растворилась частично.

Сливаем раствор с осадка. Работаем с осадком. К осадку добавляем горячую воду и наблюдаем растворение осадка. Горячий раствор делим на четыре части (разливаем по чистым пробиркам). В первую пробирку добавляем H_2SO_4 , выпадает осадок, который растворяется в NaOH.

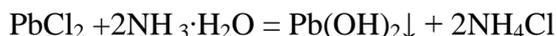


Во вторую пробирку добавляем NaOH. Наблюдаем выпадение осадка, который растворяется в избытке реактива.

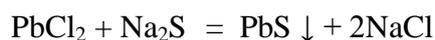


В этих реакциях проявляются амфотерные свойства свинца.

В третью пробирку добавляем аммиак. Выпадает осадок, который не растворяется в избытке реактива.



В четвертую пробирку добавляем Na_2S , выпадает осадок черного цвета.



Присутствие ионов Pb^{2+} доказано.

Раствор анализируем так, как указано в п.1.

Возможно выполнение анализа этой смеси и дробным методом. После проведения предварительных испытаний, в отдельных пробирках проводим качественные реакции со всеми приведенными реактивами и делаем выводы о присутствии или отсутствии катионов в смеси.

Ответы на теоретические вопросы

1) Комплексные соединения, которые могут быть получены из предложенного перечня хлоридов с использованием имеющихся реактивов:

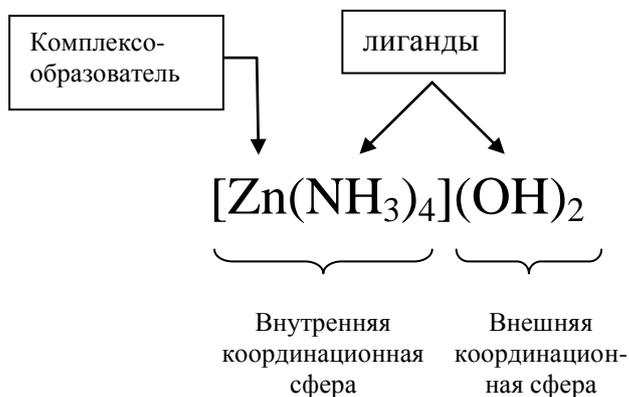
$\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$ – тетрагидроксоплюмбат (II) натрия (или $\text{Na}[\text{Pb}(\text{OH})_3]$ – тригидроксоплюмбат (II) натрия)

$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ – тетрагидроксоцинкат натрия

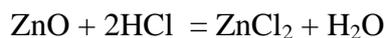
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ – гидроксид тетраамминцинка (допускается также написание формулы хлорида и сульфата)

$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ – гидроксид тетраамминкадмия (допускается также написание формулы хлорида и сульфата)

2)



3) Амфотерными свойствами обладают следующие оксиды: PbO , ZnO .



Аналогично протекают реакции с ионами свинца.

Система оценивания:

Практическая часть

- | | | |
|----|------------------------------------------------------|-----------|
| 1) | Определение состава катионов – 3 катиона по 6 баллов | 18 баллов |
| 2) | Составление схемы анализа | 6 баллов |
| 3) | Запись уравнений реакций | 6 баллов |

(за каждую неверно записанную или не записанную, когда это было нужно, реакцию снимается 0,5 балла, но не больше 6 в сумме)

Ответы на теоретические вопросы

- | | | |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| 1) | Формулы комплексных соединений по 1 баллу | 4 балла |
| | Названия комплексных соединений по 1 баллу | 4 балла |
| 2) | | 4 балла |
| 3) | Указание амфотерных оксидов – 2 оксида по 2 балла | 4 балла |
| | Запись уравнений реакций (на примере одного любого элемента) – 2 реакции по 2 балла | 4 балла |
| | Итого | 50 баллов |

Десятый класс

(Ильин М.А.)

1. Метод разделения и анализа, о котором идет речь – **хроматография** (автор метода – Михаил Цвет).

2. Основоположник современной теории строения комплексных соединений – Альфред Вернер.

3. Вещество оранжевого цвета – $K_2Cr_2O_7$, голубую окраску имеет медный купорос – $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

4, 7, 8. Один из возможных вариантов ответа приведен ниже (могут быть другие варианты решения, удовлетворяющие условиям задания).

Цвет соединения	Формула	Уравнение реакции, соответствующей цветовому переходу
к расный	CrO_3	$K_2Cr_2O_7 + 2H_2SO_{4 \text{ конц.}} \rightarrow 2CrO_3 \downarrow + 2KHSO_4 + H_2O$
ж елтый	$BaCrO_4$	$K_2Cr_2O_7 + BaCl_2 + H_2O \rightarrow BaCrO_4 \downarrow + 2KCl + H_2CrO_4$
з еленый	$Cr(OH)_3$	$K_2Cr_2O_7 + 3C_2H_5OH + 4H_2SO_4 \rightarrow$ $\rightarrow 2K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3CH_3COH + 7H_2O$ $Cr_2(SO_4)_3 + 6NaOH_{\text{без изб.}} \rightarrow 2Cr(OH)_3 \downarrow + 3Na_2SO_4$ (или $Cr_2(SO_4)_3 + 3NH_3_{\text{водн.}} + 3H_2O \rightarrow 2Cr(OH)_3 \downarrow + 3(NH_4)_2SO_4$)
с иний	$Cu(OH)_2$	$2NaOH + CuSO_4 \rightarrow Cu(OH)_2 \downarrow + Na_2SO_4$
ф иолетовый	$[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$	$CuSO_4 + 4NH_3_{\text{конц. водн. р-р}} \rightarrow [Cu(NH_3)_4]SO_4_{\text{р-р}}$ добавление к полученному фиолетовому раствору этанола приводит к осаждению $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$
ч ерный	CuO	$2NaOH_{\text{гор. р-р}} + CuSO_4 \xrightarrow{t^\circ} CuO \downarrow + Na_2SO_4 + H_2O$
б елый	$BaSO_4$	$CuSO_4 + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4 \downarrow + CuCl_2$

5-6. Если вещество поглощает все цвета спектра, оно нам кажется **черным**, если отражаются все цвета спектра – вещество **белое**.

Рекомендации к проведению реакций

Цветовой переход оранжевый → красный ↓

К насыщенному раствору дихромата калия (приготовленному из ~0,1 г твердого $K_2Cr_2O_7$ и ~1 мл дистиллированной воды) осторожно с помощью пипетки приливают при перемешивании двукратный объем концентрированной серной кислоты. Оксид хрома (VI) постепенно выпадает в виде ярко-красного осадка при охлаждении содержимого пробирки до комнатной температуры.

Цветовой переход оранжевый → желтый ↓

К разбавленному раствору дихромата калия добавляют по каплям равный объем хлорида бария. Тотчас выпадает желтый осадок хромата бария.

Цветовой переход оранжевый → ... → зеленый ↓

К 1 мл насыщенного раствора дихромата калия осторожно с помощью пипетки добавляют 5–6 капель концентрированной серной кислоты и приливают при перемешивании равный объем этанола. Спустя 1–2 мин. раствор приобретает зеленую окраску (при необходимости, для ускорения процесса содержимое пробирки можно слегка подогреть на водяной бане).

К полученному раствору добавляют по каплям при перемешивании раствор NaOH (без избытка!) до образования зеленого осадка $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Для осаждения $\text{Cr}(\text{OH})_3$ можно использовать также раствор аммиака, его тоже необходимо добавлять по каплям.

Цветовой переход голубой → синий ↓

К раствору гидроксида натрия добавляют по каплям при перемешивании равный объем раствора сульфата меди (II). Выпадает голубовато-синий осадок гидроксида меди (II). Если поменять последовательность добавления (к раствору соли меди (II) добавлять раствор щелочи) в осадок выпадают голубовато-зеленые основные сульфаты меди (II).

Цветовой переход голубой → фиолетовый ↓

К раствору сульфата меди (II) добавляют по каплям при перемешивании концентрированный раствор аммиака сначала до выпадения осадка, а затем до его полного растворения. В результате образуется фиолетовый раствор, содержащий амминокомплекс меди (II). Для осаждения $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ к полученному раствору добавляют равный объем этилового спирта. Попытка выделения этого комплексного соединения в виде осадка упариванием реакционного раствора на водяной бане приводит к его распаду и образованию $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и CuO .

Цветовой переход голубой → черный ↓

~1 мл раствора гидроксида натрия в пробирке нагревают в течение 5–10 минут на водяной бане и, не дожидаясь охлаждения раствора до комнатной температуры, добавляют по каплям при перемешивании равный объем раствора сульфата меди (II). Ввиду термической нестойкости $\text{Cu}(\text{OH})_2$, в осадок выпадает черный оксид меди (II).

Цветовой переход голубой → белый ↓

К раствору сульфата меди(II) добавляют по каплям при перемешивании равный объем раствора хлорида бария. Выпадает белый осадок сульфата бария, а раствор при этом остается окрашенным в голубой цвет.

Система оценивания**Часть 1**

1. Название метода разделения и анализа 1 балл
 2. Фамилия основоположника теории строения комплексных соединений 1 балл
 3. Соотнесение голубой и оранжевой окраски вещества с формулой
 1 б. × 2
 = 2 балла
4. Формулы окрашенных соединений (**к-ф**)
 2 б. × 5
 = 10 баллов
- (если предложены формулы веществ, соответствующих окраске, но нет подтверждения уравнением реакции его образования, ставится 1 балл за каждое вещество)
5. Окраска вещества, поглощающего все цвета спектра 1 балл
 6. Окраска вещества, отражающего все цвета спектра 1 балл
 7. Формулы черного и белого соединений
 2 б. × 2
 = 4 балла
- (если предложены формулы веществ, соответствующих окраске, но нет подтверждения уравнением реакции его образования, ставится 1 балл за каждое вещество)
- Всего за часть 1.....20 баллов**

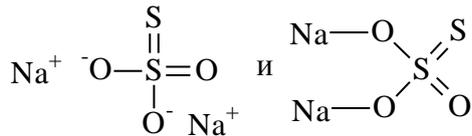
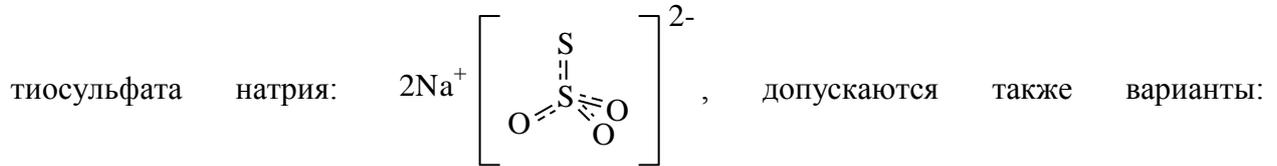
Часть 2

- Полученные окрашенные вещества (**к-ф, ч и б**, всего 7 веществ) в склянках
 3 б. × 7
 = 21 балл
- (если окрашенное вещество представлено члену Жюри только в виде раствора (а не в виде осадка или геля, как это требует задание), ставится 1 балл за каждое вещество)
- Уравнения осуществленных реакций
 1 б. × 7
 = 7 баллов
- Всего за часть 2.....28 баллов**
- Техника проведения эксперимента 2 балла**
- Итого за экспериментальный тур (максимальный балл).....50 баллов**

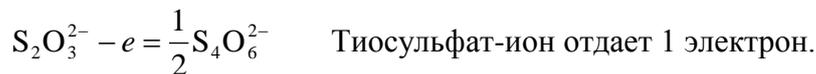
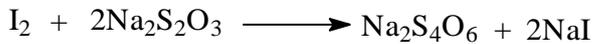
Одиннадцатый класс

(Апери В.В.)

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



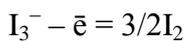
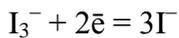
Взаимодействие тиосульфата с иодом:



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

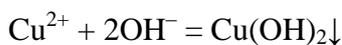
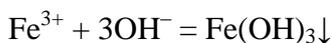
Его образование важно, так как этот процесс обеспечивает растворение иода; сам по себе иод плохо растворим в воде и большой его избыток выпал бы в виде осадка, образование которого затруднило титрование и привело бы к возникновению погрешностей.

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:



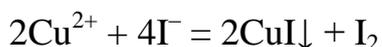
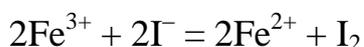
Решение практической части.

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:

$$V_1 = 8,9 \text{ мл}$$

$$V_2 = 9,0 \text{ мл}$$

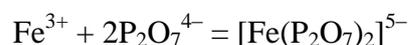
$$\underline{V_3 = 8,8 \text{ мл}}$$

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

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 рН раствора. Чтобы понизить рН 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