

Решения практического тура

9 КЛАСС

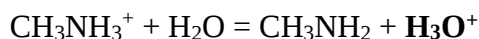
А) К химическим реакциям, используемым в прямом титриметрическом анализе, предъявляются следующие требования:

- строгая стехиометричность химической реакции (точное количественное соотношение между реагентами и продуктами, соответствующее коэффициентам в уравнении реакции);
- высокая скорость химической реакции (большое значение константы скорости);
- количественное протекание химической реакции (большое значение константы равновесия);
- возможность фиксирования конечной точки титрования (наличие подходящего индикатора или инструментального метода, позволяющего отслеживать ход протекания химической реакции).

Б) При титровании метиламина раствором соляной кислоты протекает реакция нейтрализации:



Образующийся хлорид метиламмония $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ представляет собой соль, образованную слабым основанием и сильной кислотой. Такие соли подвергаются гидролизу по катиону:

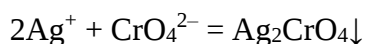
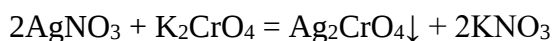


Вследствие гидролиза в растворе появляются ионы H_3O^+ , поэтому в точке эквивалентности среда имеет кислый характер ($\text{pH} < 7$). Поскольку для катиона метиламмония CH_3NH_3^+

$$\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{NH}_3^+) = 14 - \text{p}K_b(\text{CH}_3\text{NH}_2) = 14 - 3.34 = 10.66,$$

можно сделать вывод, что CH_3NH_3^+ является **слабой** кислотой, а значит, значение pH в точке эквивалентности будет находиться примерно в диапазоне 5–6. Следовательно, для данного титрования следует выбрать **метиловый красный**, так как его интервал перехода окраски ($\Delta\text{pH} = 4.4 \div 6.2$) приходится на область скачка pH вблизи точки эквивалентности.

В) Аргентометрия представляет собой метод титриметрического анализа, основанный на использовании раствора нитрата серебра(I) AgNO_3 для определения содержания галогенидов (кроме фторидов), цианидов и тиоцианатов в растворе. Примером удобного индикатора для проведения аргентометрического титрования указанных выше ионов является хромат калия K_2CrO_4 . Принцип действия этого индикатора заключается в следующем. Пока в растворе присутствуют определяемые анионы X^- ($\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{CN}^-, \text{SCN}^-$), ионы Ag^+ преимущественно образуют с ними малорастворимые соли состава AgX , поскольку произведения растворимости этих солей значительно меньше, чем произведение растворимости Ag_2CrO_4 . После полного осаждения определяемых ионов следующая добавленная порция раствора AgNO_3 прореагирует с индикатором:



Образуется кирпично-красный осадок хромата серебра(I) Ag_2CrO_4 , что служит визуальным признаком достижения конечной точки титрования.

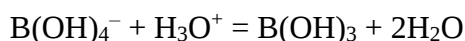
Г) Декагидрат тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ при растворении в дистиллированной воде вступает в протолитическую реакцию:



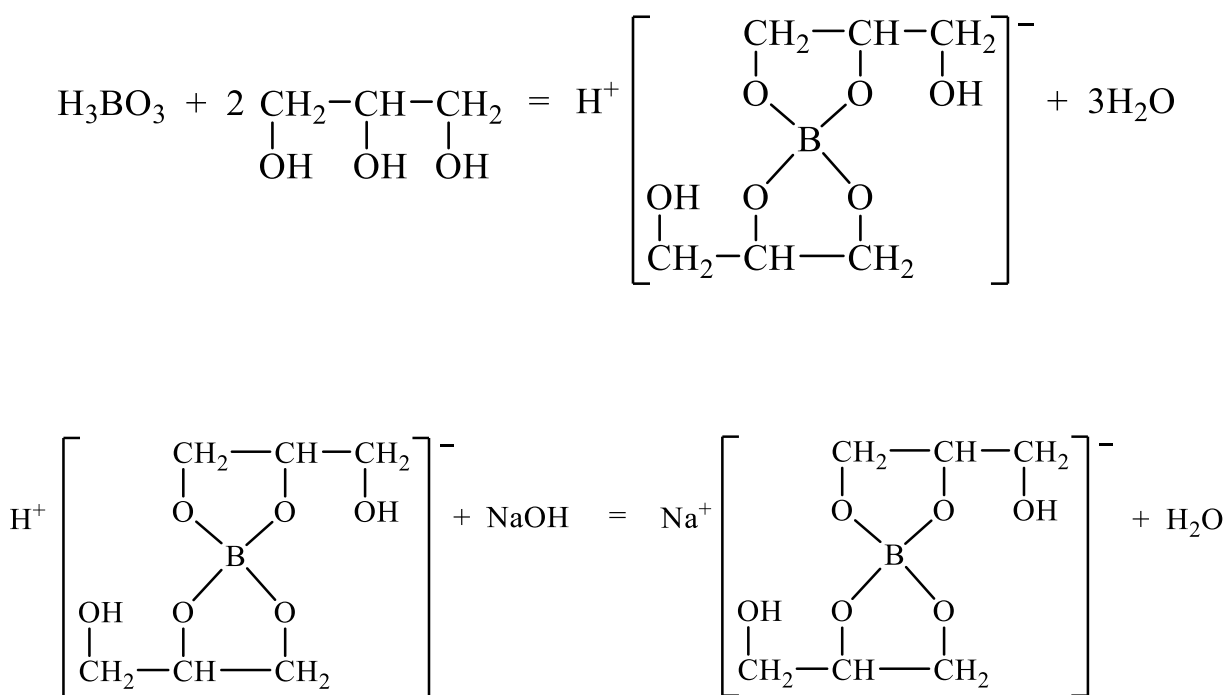
В полученном растворе образуются эквимольные количества слабой кислоты $\text{B}(\text{OH})_3$ и сопряженного слабого основания $\text{B}(\text{OH})_4^-$. Поэтому раствор тетрабората натрия можно использовать для стандартизации как растворов сильных кислот, так и растворов сильных оснований, то есть в качестве универсального стандартного вещества в кислотно-основном титровании.

При стандартизации растворов сильных оснований по тетраборату натрия следует учитывать, что ортоборная кислота $\text{B}(\text{OH})_3$ обладает очень низкой константой диссоциации ($K_a = 7.1 \cdot 10^{-10}$ при комнатной температуре и атмосферном давлении). Из-за этого реакция стандартизации не будет являться количественной в условиях прямого титрования, поэтому при стандартизации растворов сильных оснований по тетраборату натрия применяют метод **заместительного** титрования.

Стандартизация растворов сильных кислот протекает в соответствии с уравнением:



Стандартизация растворов сильных оснований протекает в соответствии с уравнениями (заместительное титрование):



Экспериментальное задание:

1) Молярную концентрацию раствора $K_2Cr_2O_7$ можно рассчитать по формуле:

$$c(K_2Cr_2O_7), M = \frac{m(K_2Cr_2O_7)}{294.185 \cdot 0.2000}$$

где $m(K_2Cr_2O_7)$ — точная масса навески дихромата калия (г).

2) Молярную концентрацию раствора $Na_2S_2O_3$ можно рассчитать по формуле:

$$c(Na_2S_2O_3), M = \frac{60 \cdot c(K_2Cr_2O_7)}{\bar{V}(Na_2S_2O_3)}$$

где $c(K_2Cr_2O_7)$ — молярная концентрация раствора дихромата калия (моль/л), $\bar{V}(Na_2S_2O_3)$ — средний объем раствора тиосульфата натрия, затраченный на титрование аликвоты раствора дихромата калия (мл).

3) Массу ионов железа(III) в анализируемом растворе можно рассчитать по формуле:

$$m(Fe^{3+}), г = \frac{c(Na_2S_2O_3) \cdot (\bar{V}_A(Na_2S_2O_3) - \bar{V}_B(Na_2S_2O_3)) \cdot 55.845 \cdot 100.0}{1000 \cdot 10.00}$$

где $c(Na_2S_2O_3)$ — молярная концентрация раствора тиосульфата натрия (моль/л), $\bar{V}_A(Na_2S_2O_3)$ и $\bar{V}_B(Na_2S_2O_3)$ — средние объемы раствора тиосульфата натрия, затраченные на титрование аликвоты анализируемого раствора по методике «А» и по методике «Б» соответственно (мл).

4) Массу ионов меди(II) в анализируемом растворе можно рассчитать по формуле:

$$m(Cu^{2+}), г = \frac{c(Na_2S_2O_3) \cdot \bar{V}_B(Na_2S_2O_3) \cdot 63.546 \cdot 100.0}{1000 \cdot 10.00}$$

где $c(Na_2S_2O_3)$ — молярная концентрация раствора тиосульфата натрия (моль/л), $\bar{V}_B(Na_2S_2O_3)$ — средний объем раствора тиосульфата натрия, затраченный на титрование аликвоты анализируемого раствора по методике «Б» (мл).

Система оценивания:

А) Требования к реакциям в прямом титриметрическом анализе	1 б. $\times 4 = 4$ балла
Б) Выбор метилового красного в качестве индикатора	2 балла
Обоснование выбора индикатора (оценка среды или pH в точке эквивалентности)	4 балла
В) Химическая формула индикатора	1 балл
Название индикатора	1 балл
Принцип действия индикатора	3 балла
Г) Уравнение протолитической реакции	3 балла

Стандартизация растворов сильных кислот (уравнение реакции)

2 балла

Стандартизация растворов сильных оснований (уравнения реакций)

1.5 б. $\times 2 = 3$ балла

Точность всех титрований оценивается, исходя из разницы (ΔV , мл) между величиной среднего объема раствора тиосульфата натрия, который участник затратил на титрование аликвоты разбавленного до метки раствора **дихромата калия**, аликвоты анализируемого раствора **по методике «А» и методике «Б»**, и ожидаемыми значениями, в соответствии с таблицей:

Стандартизация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$		Определение $\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^{2+}$		Определение Cu^{2+}	
ΔV , мл	Баллы	ΔV , мл	Баллы	ΔV , мл	Баллы
≤ 0.20	15	≤ 0.20	15	≤ 0.20	15
0.20 – 0.30	12	0.20 – 0.30	12	0.20 – 0.30	12
0.30 – 0.40	9	0.30 – 0.40	9	0.30 – 0.40	9
0.40 – 0.50	6	0.40 – 0.50	6	0.40 – 0.50	6
0.50 – 0.60	3	0.50 – 0.60	3	0.50 – 0.60	3
> 0.60	0	> 0.60	0	> 0.60	0

Правильность расчета молярной концентрации раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, а также массы ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} в анализируемом растворе оценивается, исходя из среднего объема титранта, полученного участником, **безотносительно точности титрования**

4 б. $\times 3 = 12$ баллов

Повторная выдача навески дихромата калия

– 5 баллов (за каждый случай)

Повторная выдача анализируемого раствора

– 5 баллов (за каждый случай)

Повторная выдача раствора тиосульфата натрия

– 5 баллов (за каждый случай)

Порча лабораторной посуды или оборудования

– 5 баллов (за каждый случай)

Всего

80 баллов