

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ
ПО ХИМИИ**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ
ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОГО ЭТАПА**

ЗАДАНИЯ И РЕШЕНИЯ ПРАКТИЧЕСКОГО ТУРА

«Сириус»

2023

Методические материалы для проведения заключительного этапа
(задания и решения практического тура)

Теренин В.И., Филатова Е.А., Фурлетов А.А.

Под редакцией председателя центральной
предметно-методической комиссии
Всероссийской олимпиады школьников по химии,
академика, вице-президента РАН,
профессора Химического факультета МГУ
имени М. В. Ломоносова
С. Н. Калмыкова

© Центральная предметно-методическая комиссия
Всероссийской олимпиады школьников по химии, 2023 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

9 КЛАСС.....	4
10 КЛАСС.....	8
11 КЛАСС.....	16

9 КЛАСС

Молодой учитель химии Колбочкин в десяти различных пробирках приготовил водные растворы NaBr , KBrO_3 , NH_4Cl , Na_2SO_3 , Na_2CO_3 , MgSO_4 , ZnSO_4 , FeCl_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, но по невнимательности забыл их подписать.

1. Выберите из предложенных Вам растворов:

- а) те, которые имеют кислую среду;
- б) те, которые имеют щелочную среду;
- в) содержащие катионы, соответствующие амфотерным гидроксидам;
- г) те, среда которых близка к нейтральной;
- д) один типичный восстановитель, проиллюстрируйте это свойство соответствующим уравнением реакции;
- е) один типичный окислитель, проиллюстрируйте это свойство соответствующим уравнением реакции.

2. Предложите способ разделения смеси солей $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Ответ мотивируйте уравнениями реакций.

3. Запишите уравнения реакций веществ со вспомогательными реактивами, сопровождающихся характерными аналитическими признаками (выпадение или растворение осадка, изменение цвета раствора, выделение газообразных веществ).

4. Используя вспомогательные реактивы, анализируемые растворы солей и оборудование, имеющееся в лаборатории, идентифицируйте вещества в пробирках. Подробно запишите весь ход проведения эксперимента и уравнения реакций, которые позволили вам однозначно провести идентификацию веществ.

Вспомогательные реактивы:

- Универсальная индикаторная бумага;
- Серная кислота H_2SO_4 , 1 М раствор;
- Аммиак водный $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2 М раствор;
- Перманганат калия KMnO_4 , 0.0005 М раствор.

Оборудование:

- Штатив на 10 пробирок – 2 шт.
- Пробирка на 10 мл – 20 шт.
- Пипетка Пастера – 1 шт.
- стакан с дистиллированной водой для промывания пипетки – 1 шт.

ДЛЯ ЖЮРИ

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

1.

а) NH_4Cl , MgSO_4 , FeCl_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, ZnSO_4 .

б) Na_2SO_3 , Na_2CO_3 ;

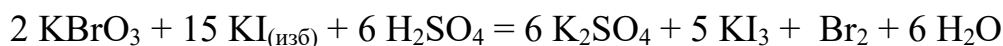
в) ZnSO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 ;

г) NaBr , KBrO_3 ;

д) Na_2SO_3 ;



е) KBrO_3



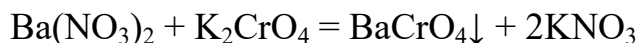
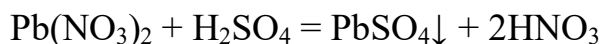
2. Существует несколько вариантов решения этой задачи. Ниже приведен один из ВОЗМОЖНЫХ.

1) Растворим смесь солей $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в дистиллированной воде и добавим к ней раствор серной кислоты H_2SO_4 . Свинец отделяется от раствора в виде малорастворимого в воде сульфата.

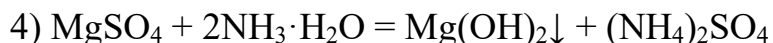
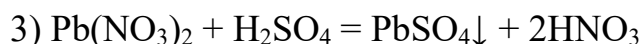
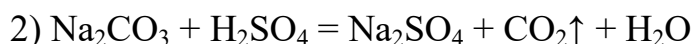
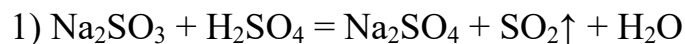
2) В растворе остается смесь ионов Al^{3+} и Cr^{3+} . Добавим к этому раствору бром Br_2 и гидроксид калия KOH , при этом произойдет окисление Cr^{3+} до CrO_4^{2-} .

3) Добавим к полученному раствору избыток раствора нитрата бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Хром отделяется от раствора в виде малорастворимого в воде хромата бария.

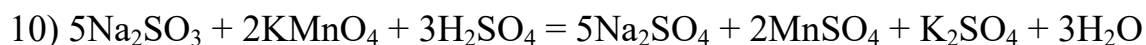
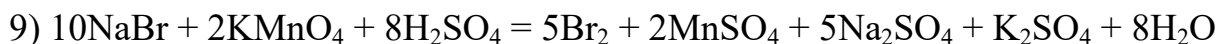
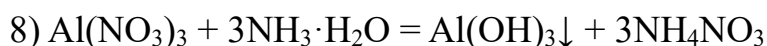
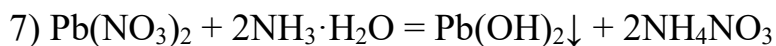
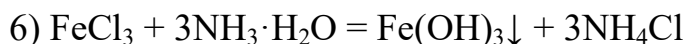
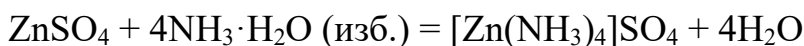
Уравнения реакций:



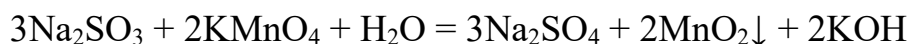
3. Уравнения реакций (принимается любой из вариантов, разделенных «или»):



или



или



4. Существует несколько вариантов решения этой задачи. Ниже приведен один из возможных.

Для определенности будем предполагать, что последовательность перечисления солей в условии задания соответствует номерам пробирок, в которых находятся соответствующие растворы.

1) Раствор FeCl_3 может быть идентифицирован по желто-коричневой окраске. **В пробирке № 8 — FeCl_3 .**

2) Смочим полоски универсальной индикаторной бумаги каждым из оставшихся растворов. При контакте с растворами Na_2SO_3 и Na_2CO_3 универсальная индикаторная бумага окрасится в синий цвет. Различить растворы Na_2SO_3 и Na_2CO_3 можно или добавлением к ним раствора H_2SO_4 (в пробирке с Na_2SO_3 будет выделяться бесцветный газ с характерным запахом (*не самый лучший способ идентификации*), в пробирке с Na_2CO_3 будет выделяться бесцветный газ без запаха), или добавлением к ним раствора KMnO_4 (в пробирке с Na_2SO_3 будут наблюдаться выпадение бурого осадка MnO_2 в нейтральной среде или обесцвечивание капель KMnO_4 в кислой среде, в пробирке с Na_2CO_3 видимых изменений не будет). Таким образом, **в пробирке № 4 — Na_2SO_3 , в пробирке № 5 — Na_2CO_3 .**

3) Небольшие порции оставшихся растворов подкислим серной кислотой. В пробирке, в которой выпал белый осадок, находился раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. **В пробирке № 9 — $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.**

4) К небольшим порциям оставшихся растворов по каплям добавим раствор $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В трех пробирках выпадут белые осадки гидроксидов магния, цинка и алюминия. При добавлении избытка раствора $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ произойдет полное растворение осадка гидроксида цинка. **В пробирке № 7 — ZnSO_4 .**

5) К небольшим порциям растворов № 6 и № 10 добавим раствор № 9. В пробирке, в которой выпал белый осадок, находился сульфат магния. Таким образом, **в пробирке № 6 — MgSO_4 , в пробирке № 10 — $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.**

6) К небольшим порциям растворов № 1, № 2 и № 3 добавим раствор № 9. В пробирке, в которой нет видимых изменений, находится раствор KBrO_3 . **В пробирке № 2 — KBrO_3 .**

7) Подкислим растворы № 1 и № 3 серной кислотой и добавим к ним несколько капель раствора KMnO_4 . В пробирке, в которой происходит обесцвечивание KMnO_4 , находится KBr . Таким образом, **в пробирке № 1 — KBr , в пробирке № 3 — NH_4Cl .**

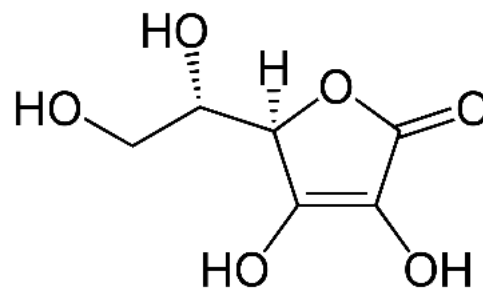
Система оценивания

1. Классификация веществ (задание 1) – 6 пунктов по 1 б	6 баллов
2. Способ разделения смеси солей (задание 4)	13 баллов
3. Уравнения реакций (задание 2) — 10 уравнений по 2 б (если неверно уравнены — по 1 б)	20 баллов
4. Идентификация веществ (задание 3) — 10 веществ по 3.5 б	35 баллов
5. Уравнения реакций (задание 4) — 3 уравнения по 2 б (если неверно уравнены — по 1 б)	6 баллов
ИТОГО	80 баллов

В случае, если участнику понадобится дополнительное количество реактива или замена разбитой посуды, долив реактива или замена посуды производится со штрафом 4 балла.

10 КЛАСС

Аскорбиновая кислота (витамин С, $C_6H_8O_6$) является одним из основных веществ в человеческом рационе, которое необходимо для нормального функционирования соединительной и костной ткани. Она является маркером антиоксидантной активности, кофактором многих ферментов и веществом-предшественником биосинтеза некоторых важных метаболитов. Организм человека полностью зависит от аскорбиновой кислоты, поступающей вместе с пищей, так как не может синтезировать ее самостоятельно. Поиск недорогих, экспрессных и чувствительных способов определения аскорбиновой кислоты в фармацевтических препаратах и продуктах питания, а также оценка их общей антиоксидантной активности, являются актуальными задачами аналитической химии.



Для решения перечисленных выше задач может быть использован метод окислительно-восстановительного титрования. Один из вариантов этого метода, называемый иодометрией или иодометрическим титрованием, состоит в следующем. К избытку раствора иодида калия KI, подкисленного серной кислотой, добавляют раствор дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ с точно известной концентрацией. Затем в реакционную смесь вносят фиксированный объем (аликвоту) анализируемого раствора, содержащего аскорбиновую кислоту. Избыток непрореагировавшего иода устраняют, по каплям прибавляя в реакционную смесь раствор тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ с точно известной концентрацией. Момент окончания реакции фиксируют по изменению окраски раствора крахмала, который образует с иодом адсорбционный комплекс синего цвета.

Теоретические задания:

1. Сколько хиральных центров (асимметрических атомов углерода) содержит в своем составе молекула аскорбиновой кислоты? Отметьте (*) все хиральные центры на структурной формуле. Сколько пространственных изомеров аскорбиновой кислоты существует? Определите конфигурации хиральных центров аскорбиновой кислоты по R,S-номенклатуре и по сравнению с глицериновым альдегидом.

2. Известно, что аскорбиновая кислота является сильным антиоксидантом. Какие процессы могут происходить при окислении аскорбиновой кислоты иодом в кислой и в щелочной средах? Ответ подтвердите уравнениями реакций, используя в случае

органических соединений структурные формулы.

3. Аскорбиновая кислота является слабой органической двухосновной кислотой ($pK_{a,1} = 4.17$, $pK_{a,2} = 11.57$). Напишите равновесия, характеризующиеся константами $K_{a,1}$ и $K_{a,2}$, используя структурные формулы соединений. Диссоциацией какой из гидроксильных групп определяется значение $K_{a,1}$ и почему?

4. На что влияет избыток иодид-ионов при иодометрическом определении аскорбиновой кислоты в реакционной смеси создают избыток иодид-ионов?

5. Почему титрование иода раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ следует проводить в слабокислой среде? Какие побочные процессы могут происходить при титровании иода в сильно-кислой и в щелочной средах? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

6. Почему при титровании иода раствором тиосульфата натрия крахмал следует добавлять к реакционной смеси в конце титрования?

Практическое задание:

В выданной Вам мерной колбе объемом 100.0 мл находится водный раствор аскорбиновой кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$. Этот раствор необходимо разбавить до метки дистиллированной водой, закрыть пробкой и тщательно перемешать, многократно переворачивая колбу. Методом иодометрического титрования определите массу (г) аскорбиновой кислоты в выданном растворе.

Реагенты:

- Дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, навеска в мерной колбе, разбавленная водой.
- Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, раствор.
- Серная кислота H_2SO_4 , 1 М раствор.
- Иодид калия KI , 5%-ный раствор.
- Крахмал, свежеприготовленный 1%-ный раствор.

Оборудование:

- Мерная колба (100.0 мл) – 1 шт.
- Мерная колба (250.0 мл) – 1 шт.
- Пробка для мерной колбы – 2 шт.
- Пипетка Мора (10.00 мл) – 1 шт.
- Резиновая груша или пипетатор – 1 шт.

- Капельница с дистиллированной водой – 1 шт.
- Капельница с раствором индикатора – 1 шт.
- Коническая колба для титрования (200 мл или 250 мл) – 2 шт.
- Часовое стекло – 2 шт.
- Мерный цилиндр (10 мл) – 2 шт.
- Мерный цилиндр (100 мл) – 1 шт.
- Бюретка прямая с краном (25 мл) – 1 шт.
- Стеклянная воронка для бюретки – 1 шт.
- Штатив с «лапками» для двух бюреток – 1 шт.

Методика определения:

1. Приготовление стандартного раствора дихромата калия. Выданный раствор $K_2Cr_2O_7$ в мерной колбе объемом 250.0 мл разбавляют до метки дистиллированной водой, плотно закрывают пробкой и тщательно перемешивают, многократно переворачивая мерную колбу (не менее 25 – 30 раз). Масса растворенного $K_2Cr_2O_7$ указана на колбе. Рассчитывают молярную (моль/л) концентрацию приготовленного раствора дихромата калия. Результат расчета молярной концентрации дихромата калия записывают с точностью до десятитысячных.

2. Стандартизация раствора тиосульфата натрия. В бюретку через воронку наливают раствор тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$. В коническую колбу для титрования объемом 200 – 250 мл вносят мерным цилиндром 10 мл 1 М раствора серной кислоты, 10 мл 5%-ного раствора иодида калия и добавляют пипеткой $M_{ра}$ 10.00 мл приготовленного ранее раствора дихромата калия $K_2Cr_2O_7$. Оставляют колбу на 5 – 10 мин в темном месте, прикрыв ее часовым стеклом. Затем в колбу добавляют мерным цилиндром 100 мл дистиллированной воды и быстро титруют раствором $Na_2S_2O_3$ до появления бледно-желтой окраски раствора. Добавляют 3-5 капель 1%-ного раствора крахмала и продолжают титрование при энергичном перемешивании до исчезновения синей окраски раствора. По бюретке измеряют объем раствора $Na_2S_2O_3$, пошедший на титрование, и записывают его с точностью до 0.10 мл. Заполняют бюретку до нулевой отметки и повторяют титрование до получения трех результатов, попарно отличающихся друг от друга не более чем на 0.10 мл. Эти результаты усредняют и используют

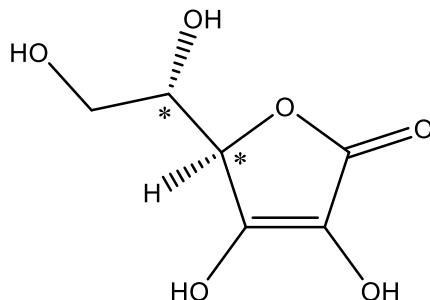
для расчета точной концентрации раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Результат расчета молярной концентрации тиосульфата натрия записывают с точностью до десятитысячных.

3. Приготовление анализируемого раствора аскорбиновой кислоты. Выданный раствор аскорбиновой кислоты в мерной колбе объемом 100.0 мл разбавляют до метки дистиллированной водой, плотно закрывают пробкой и тщательно перемешивают, многократно переворачивая мерную колбу (не менее 25 – 30 раз).

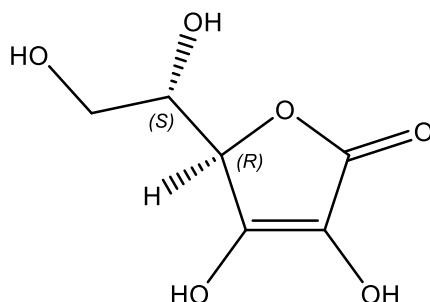
4. Определение аскорбиновой кислоты в анализируемом растворе. В коническую колбу для титрования объемом 200 – 250 мл вносят мерным цилиндром 10 мл серной кислоты, 10 мл раствора иодида калия и добавляют пипеткой Мора 10.00 мл приготовленного раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Оставляют колбу на 5 – 10 мин в темном месте, прикрыв часовым стеклом. Затем в колбу вносят пипеткой Мора 10.00 мл раствора аскорбиновой кислоты и снова оставляют ее на 5 – 10 мин в темном месте, прикрыв часовым стеклом. Далее добавляют мерным цилиндром 100 мл дистиллированной воды и быстро титруют стандартным раствором тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до появления бледно-желтой окраски раствора. Добавляют 3-5 капель 1%-ного раствора крахмала и продолжают титрование при энергичном перемешивании до исчезновения синей окраски раствора. По бюретке измеряют объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование, и записывают его с точностью до 0.10 мл. Заполняют бюретку до нулевой отметки и повторяют титрование до получения трех результатов, попарно отличающихся друг от друга не более чем на 0.10 мл. Эти результаты усредняют и используют для расчета массы аскорбиновой кислоты.

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

1. Молекула аскорбиновой кислоты содержит в своем составе два хиральных центра (отмечены знаком * на структурной формуле).

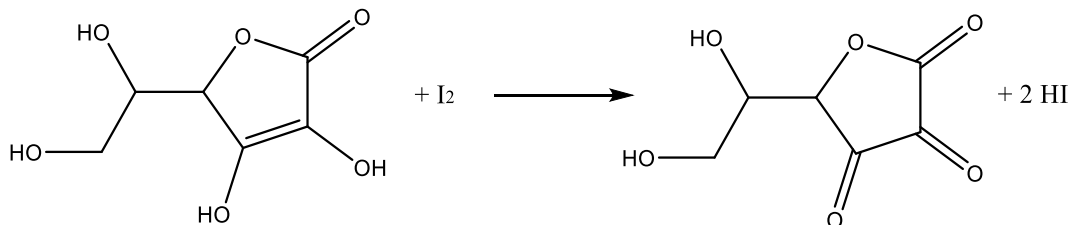


Поскольку для каждого хирального центра существует две возможных конфигурации, то всего существует четыре пространственных изомера аскорбиновой кислоты. Конфигурации хиральных центров аскорбиновой кислоты по R,S-номенклатуре представлены на рисунке ниже. Аскорбиновая кислота принадлежит к *L*-стереохимическому ряду (по сравнению с глицериновым альдегидом).

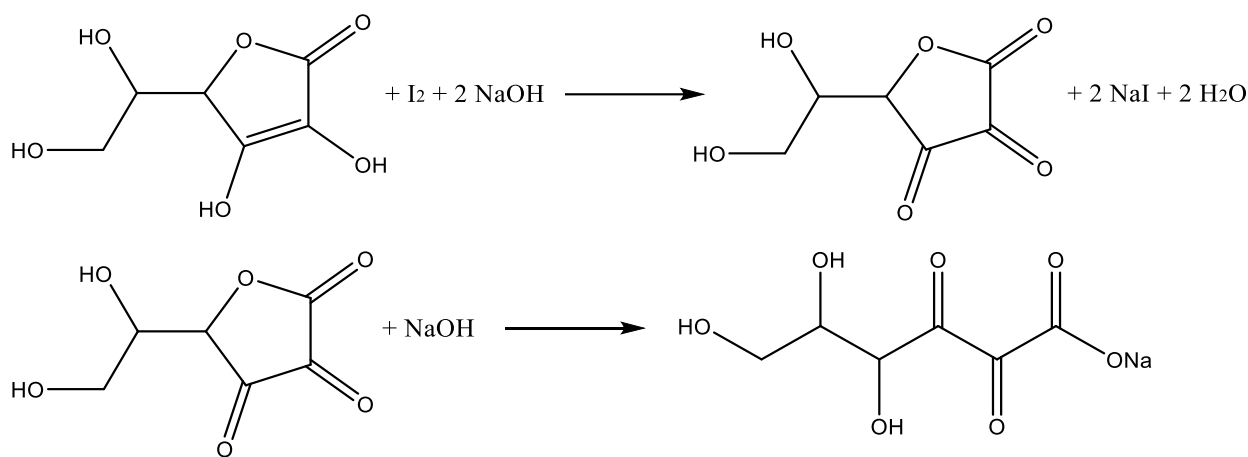


2. Аскорбиновая кислота является сильным антиоксидантом и легко вступает в реакции с различными окислителями (в том числе с иодом I_2).

В кислой среде протекает реакция окисления аскорбиновой кислоты до дегидроаскорбиновой кислоты:

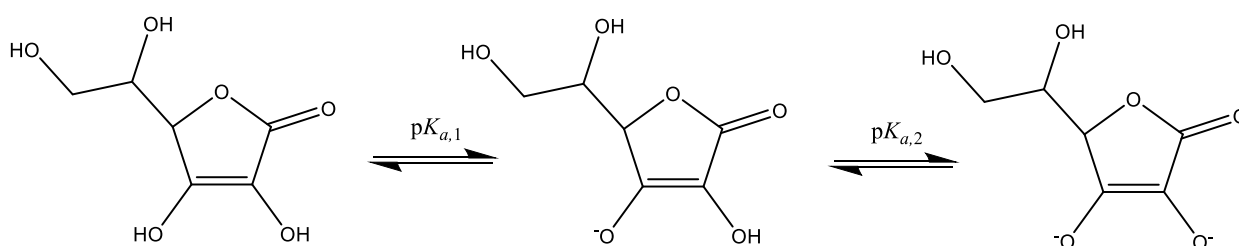


В щелочной среде протекает окисление аскорбиновой кислоты с последующим раскрытием лактонового цикла и образованием натриевой соли *L*-дикетогулоновой кислоты:

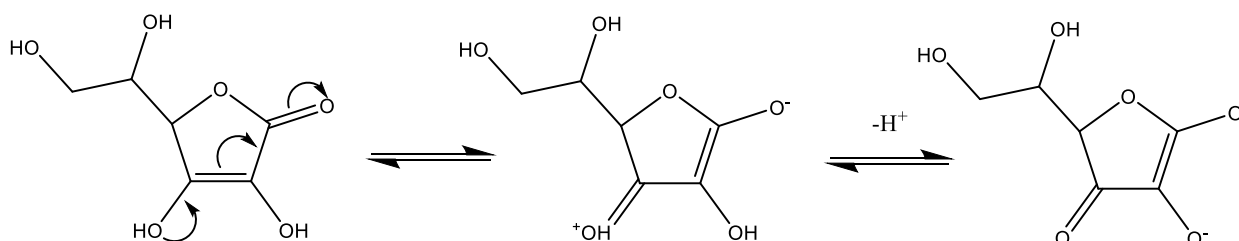


Допускается написание суммарного уравнения реакции.

3. Аскорбиновая кислота является слабой органической двухосновной кислотой:



Относительно высокое значение $K_{a,1}$ определяется диссоциацией 3-ОН, поскольку в образующемся анионе заряд делокализован по 1,3-дикарбонильной системе:



4. Избыток иодид-ионов в реакционной смеси создают для:

а) уменьшения летучести молекулярного иода (соответственно, и его потерь) за счет связывания I_2 в растворимое комплексное соединение состава $K[I_3]$;

б) снижения равновесного потенциала пары $I_3^-/3I^-$, что способствует более эффективному протеканию реакции окисления иодид-ионов.

5. Титрование иода раствором $Na_2S_2O_3$ проводят в слабокислой среде, потому что только в этих условиях иод быстро и стехиометрично окисляет тиосульфат-ион.

В сильнокислой среде происходит гидролиз крахмала, а также разложение тиосульфата натрия:



В щелочной среде происходит диспропорционирование иода:



6. В присутствии избытка иода крахмал образует с ним прочный адсорбционный комплекс, медленно разрушающийся в процессе титрования. Поэтому добавление крахмала в начале титрования может привести к тому, что результаты определения аскорбиновой кислоты окажутся заниженными.

Система оценивания

- | | |
|--|----------|
| 1. Количество хиральных центров (задание 1) | 1 балл |
| 2. Указание хиральных центров (задание 1) — 2 центра по 0.5 б | 1 балл |
| 3. Количество пространственных изомеров (задание 1) | 2 балла |
| 4. Определение R,S-конфигурации (задание 1) — 2 центра по 1 б | 2 балла |
| 5. Определение D,L-конфигурации (задание 1) | 2 балла |
| 6. Уравнения реакций (задание 2) — 2 уравнения по 2 б | 4 баллов |
| (в щелочной среде оценивается, если правильно раскрыт цикл) | |
| (если неверно уравнены или отсутствуют структурные формулы органических веществ — по 1 б). | |
| 7. Равновесия (задание 3) — 2 уравнения по 2 б | 4 балла |
| 8. Соотнесение OH-групп и $K_{a,1}$ и $K_{a,2}$ 3-OH с обоснованием (задание 3) | 4 балла |
| 9. Влияние избытка KI (задание 4) | 2 балла |
| (достаточно привести хотя бы один пункт решения) | |
| 10. Обоснование выбора pH (задание 5) | 1 балл |
| 11. Побочные процессы (задание 5) — 2 процесса по 2 б | 4 балла |
| 12. Уравнения реакций (задание 5) — 2 уравнения по 2 б | 4 балла |
| (если неверно уравнены — по 1 б) | |
| 13. Обоснование, почему крахмал добавляют в конце титрования | 1 балл |

14. Точность определения концентрации тиосульфата натрия оценивается, исходя из разницы (Δc , М) между величиной концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, которую рассчитал участник, и истинным значением, в соответствии с таблицей:

Определение концентрации тиосульфата натрия	
Δc , М	Баллы
≤ 0.001	8
0.001 – 0.002	7
0.002 – 0.003	6
0.003 – 0.004	5
0.004 – 0.005	4
> 0.005	3

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

Определение аскорбиновой кислоты			
ΔV , мл	Баллы	ΔV , мл	Баллы
≤ 0.2	30	0.5 – 0.6	12
0.2 – 0.3	25	0.6 – 0.7	8
0.3 – 0.4	20	0.7 – 0.8	4
0.4 – 0.5	16	≥ 0.8	0

16. Правильность расчета массы аскорбиновой кислоты в мерной колбе (оценивается, исходя из среднего объема титранта, полученного участником, безотносительно точности титрования). 10 баллов

ИТОГО

80 баллов

В случае, если участнику понадобится дополнительное количество реактива или замена разбитой посуды, долив реактива или замена посуды производится со штрафом 4 балла.

11 КЛАСС

Комплексонометрическое титрование основано на реакциях образования комплексных соединений ионов металлов с аминополикарбоновыми кислотами (комплексонами). Чаще всего в качестве титранта применяют водный раствор двуназевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, трилон Б, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$). Прямо или косвенно данным реагентом можно определить более 40 неорганических катионов, а также анионов неметаллов и органических соединений с некоторыми функциональными группами. Такая универсальность является большим достоинством титранта, однако открытым остается вопрос о его недостаточной селективности. Момент окончания реакции фиксируют по изменению окраски металлоиндикаторов — хромофорных органических веществ, образующих с ионами металлов интенсивно окрашенные комплексные соединения.

Одним из интересных приложений комплексонометрического титрования является определение ионов меди(II) и цинка при совместном присутствии. Константы устойчивости комплексонатов меди и цинка близки (при температуре 25°C и ионной силе раствора 0.1 M : $\beta(\text{CuY}^{2-}) = 6.3 \cdot 10^{18}$, $\beta(\text{ZnY}^{2-}) = 3.3 \cdot 10^{16}$), что не позволяет оттитровать эти металлы отдельно, основываясь на различии условных констант устойчивости при изменении pH. Для повышения селективности нельзя использовать и специфические металлоиндикаторы, поскольку они одни и те же для меди и цинка. Тиосульфат натрия избирательно маскирует медь(II), восстанавливая ее до меди(I) и образуя с последней устойчивый растворимый комплекс. Этилендиаминтетраацетат меди(I) малоустойчив. Метод отдельного комплексонометрического титрования основан на определении суммы меди и цинка при pH 6 в присутствии индикатора 4-(2-пиридилазо)резорцина и на определении цинка в отдельной порции раствора после маскирования меди тиосульфатом натрия.

Теоретические задания:

1. Изобразите структурную формулу комплексоната металла **M** и отметьте в ее составе атомы комплексона, образующие связи с металлом **M**. Каков координационный полиэдр металла **M**?

2. Запишите структурную формулу 4-(2-пиридилазо)резорцина и комплексного

соединения этого реагента с ионами цинка. Объясните принцип действия 4-(2-пиридилазо)резорцина в качестве металлоиндикатора в комплексонометрическом титровании, мотивировав ответ уравнениями реакций. Сформулируйте 3 различных требования, предъявляемых к металлоиндикатору.

3. С какой целью в комплексонометрическом титровании используют кислотно-основные буферные растворы? Какие 3 процесса следует учитывать при выборе рН буферного раствора в комплексонометрическом титровании? Ответ обоснуйте.

4. Рассчитайте соотношение $[MInd]:[Ind]$ в точке эквивалентности при титровании 0.0100 М водного раствора MSO_4 0.0100 М водным раствором трилона Б при рН = 9. При расчете примите, что побочные равновесия для металла M отсутствуют, концентрация Ind сильно меньше концентрации M^{2+} и концентрации ЭДТА, а в точке эквивалентности выполняется равенство $[M^{2+}] = C_{H_4Y}$. $\beta(MY^{2-}) = 1.32 \cdot 10^9$, $\beta(MInd) = 5.0 \cdot 10^4$, $\alpha(Y^{4-}) = [Y^{4-}] / C_{H_4Y} = 0.052$, где C_{H_4Y} – общая концентрация комплекса в растворе.

Практическое задание:

В выданной Вам мерной колбе объемом 100.0 мл находится водный раствор, содержащий одновременно ионы Cu^{2+} и Zn^{2+} . Этот раствор необходимо разбавить до метки дистиллированной водой, закрыть пробкой и тщательно перемешать, многократно переворачивая колбу. Методом комплексонометрического титрования определите массы (г) меди и цинка в выданном растворе.

Реагенты:

- ЭДТА, раствор.
- Сульфат магния $MgSO_4$, 0.04958 М стандартный раствор.
- Ацетатный буферный раствор с рН 6.
- Аммиачный буферный раствор с рН 9.
- Тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$, 10%-ный раствор.
- 4-(2-пиридилазо)резорцин, 0.1%-ный раствор.
- Эриохромовый черный Т, смесь с хлоридом натрия в соотношении 1:100.

Оборудование:

- Мерная колба (100.0 мл) – 1 шт.
- Пробка для мерной колбы – 1 шт.
- Пипетка Мора (10.00 мл) – 1 шт.
- Резиновая груша или пипетатор – 1 шт.
- Капельница с дистиллированной водой – 1 шт.
- Стекланный или металлический шпатель – 1 шт.
- Коническая колба для титрования (100 мл) – 2 шт.
- Мерный цилиндр (10 мл) – 2 шт.
- Бюретка прямая с краном (25 мл) – 1 шт.
- Стекланная воронка для бюретки – 1 шт.
- Штатив с «лапками» для двух бюреток – 1 шт.
- Скланки с индикаторами – 2 шт.

Методика определения:

1. *Стандартизация раствора ЭДТА.* В коническую колбу для титрования емкостью 100 мл помещают пипеткой Мора 10.00 мл стандартного раствора сульфата магния, добавляют мерным цилиндром 10 мл аммиачного буферного раствора с рН 9, 15 – 20 мл дистиллированной воды, прибавляют на кончике шпателя 20 – 30 мг эриохромового черного Т, тщательно перемешивают раствор до полного растворения индикатора и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из винно-красной в голубую. По бюретке измеряют объем раствора ЭДТА, пошедший на титрование, и записывают его с точностью до 0.10 мл. Заполняют бюретку до нулевой отметки и повторяют титрование до получения трех результатов, попарно отличающихся друг от друга не более чем на 0.10 мл. Эти результаты усредняют с точностью до сотых и используют для расчета точной концентрации раствора ЭДТА.

2. *Приготовление анализируемого раствора.* Анализируемый раствор в мерной колбе объемом 100.0 мл разбавляют до метки дистиллированной водой, закрывают пробкой и тщательно перемешивают, многократно переворачивая мерную колбу (не менее 25 – 30 раз).

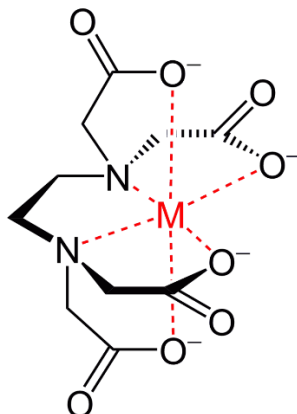
3. Определение суммарного содержания меди и цинка в анализируемом растворе.

Аликвотную часть анализируемого раствора объемом 10.00 мл переносят пипеткой Мора в коническую колбу для титрования емкостью 100 мл, прибавляют 20 мл дистиллированной воды, 5 мл ацетатного буферного раствора с рН 6, 5–6 капель 0.1%-ного раствора 4-(2-пиридилазо)резорцина и титруют стандартным раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из светло-коричневой в зеленую. По бюретке измеряют объем раствора ЭДТА, пошедший на титрование, и записывают его с точностью до 0.10 мл. Заполняют бюретку до нулевой отметки и повторяют титрование до получения трех результатов, попарно отличающихся друг от друга не более чем на 0.10 мл. Эти результаты усредняют с точностью до сотых и используют для последующих расчетов.

4. Определение ионов цинка в анализируемом растворе. Аликвотную часть анализируемого раствора объемом 10.00 мл пипеткой Мора переносят в коническую колбу для титрования емкостью 100 мл, прибавляют 10 мл дистиллированной воды, 5 мл ацетатного буферного раствора с рН 6, 2 мл 10%-ного раствора тиосульфата натрия и 3 капли 0.1%-ного раствора 4-(2-пиридилазо)резорцина. Раствор титруют стандартным раствором ЭДТА до изменения окраски из красной в желтую. По бюретке измеряют объем раствора ЭДТА, пошедший на титрование, и записывают его с точностью до 0.10 мл. Заполняют бюретку до нулевой отметки и повторяют титрование до получения трех результатов, попарно отличающихся друг от друга не более чем на 0.10 мл. Эти результаты усредняют с точностью до сотых и используют для расчета массы ионов цинка в анализируемом растворе.

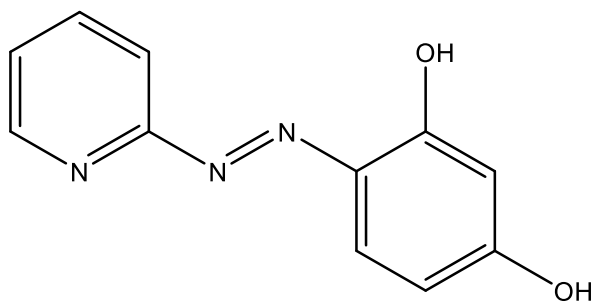
Решение (авторы: Филатова Е.А., Фурлетов А.А.)

1. Комплексоны металлов имеют следующее пространственное строение (M – металл; связи металла с атомами комплексона показаны пунктирными линиями):

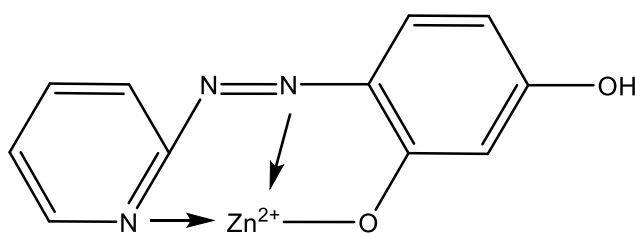


Координационный полиэдр зависит от координационного числа металла и строения комплексона и обычно имеет *псевдооктаэдрическое строение*.

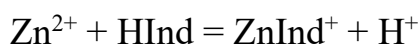
2. Структурная формула 4-(2-пиридилазо)резорцина (**HInd**, окраска 1):



Структурная формула комплексного соединения 4-(2-пиридилазо)резорцина с ионами цинка (**ZnInd⁺**, окраска 2):

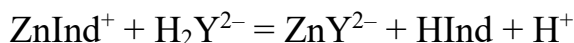


4-(2-пиридилазо)резорцин представляет собой органическое соединение, которое с ионами цинка образует окрашенное комплексное соединение:



В процессе титрования ионы цинка тратятся на реакцию с титрантом, но окраска раствора не изменяется, так как в системе присутствует окрашенный комплекс ZnInd^+ .

В точке эквивалентности происходит реакция

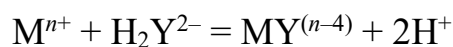


и окраска раствора меняется вследствие появления в нем несвязанного индикатора.

Требования, предъявляемые к металлоиндикаторам:

- 1) Металлоиндикаторы должны в выбранной области рН образовывать с ионами металлов достаточно устойчивые комплексные соединения с соотношением $M:Ind = 1:1$. Условные константы устойчивости $MInd$ должны быть меньше условных констант устойчивости комплексных соединений данных металлов с ЭДТА: $10 \leq \beta'(MY^{(n-4)}) / \beta'(MInd) \leq 10^4$. В свою очередь достаточно большие значения констант устойчивости $MInd$ позволяют использовать небольшие соотношения концентраций индикатора и металла $c(Ind)/c(M) < 0.01$, что соответствует уменьшению погрешности титрования.
- 2) Комплексное соединение иона металла с индикатором должно быть кинетически лабильным и быстро разрушаться при действии титранта.
- 3) Изменение окраски раствора в конечной точке титрования должно быть контрастным.

3. При образовании комплексонов металлов происходит уменьшение рН раствора вследствие протекания реакции



Для поддержания величины рН раствора на постоянном уровне, а следовательно, и условий проведения комплексонометрического титрования, используют кислотно-основные буферные растворы.

При выборе рН буферного раствора следует учитывать несколько факторов:

- 1) при уменьшении рН раствора происходит протонирование формы Y^{4-} (конкурирующая реакция), ответственной за образование комплексного соединения, в результате чего равновесие комплексообразования смещается влево;
- 2) при увеличении рН раствора многие металлы могут образовывать малорастворимые гидроксиды или растворимые в воде комплексные соединения (конкурирующие реакции), что приводит к уменьшению равновесной концентрации несвязанного металла и сдвигу равновесия комплексообразования влево;
- 3) при изменении рН раствора могут происходить процессы протонирования или депротонирования металлоиндикатора. Различные формы металлоиндикатора могут быть окрашены по-разному. рН раствора необходимо подбирать таким образом, чтобы переход окраски индикатора был как можно более контрастным.

4.



Возьмем аликвоту водного раствора $M\text{SO}_4$ объемом V мл. Поскольку молярные концентрации определяемого вещества и титранта равны по условию задания, на титрование этой аликвоты будет израсходовано V мл водного раствора ЭДТА. Следовательно, концентрация комплексного соединения MY^{2-} в точке эквивалентности равна $0.0100 \cdot V / (V + V) = 0.0100 \cdot 0.5 = 0.0050$ М.

Рассчитаем равновесную концентрацию M^{2+} в точке эквивалентности:

$$\begin{aligned} [M^{2+}] &= c(\text{H}_4\text{Y}) = \frac{[\text{Y}^{4-}]}{\alpha(\text{Y}^{4-})} \\ [\text{Y}^{4-}] &= \alpha(\text{Y}^{4-}) \cdot [M^{2+}] \\ \beta(\text{MY}^{2-}) &= \frac{[\text{MY}^{2-}]}{[M^{2+}] \cdot [\text{Y}^{4-}]} = \frac{[\text{MY}^{2-}]}{[M^{2+}] \cdot [M^{2+}] \cdot \alpha(\text{Y}^{4-})} = \frac{[\text{MY}^{2-}]}{\alpha(\text{Y}^{4-}) \cdot [M^{2+}]^2} \end{aligned}$$

Отсюда

$$\begin{aligned} [M^{2+}] &= \sqrt{\frac{[\text{MY}^{2-}]}{\beta(\text{MY}^{2-}) \cdot \alpha(\text{Y}^{4-})}} \\ [M^{2+}] &= \sqrt{\frac{0.0050}{1.32 \cdot 10^9 \cdot 0.052}} = 8.535 \cdot 10^{-6} \text{ М} \end{aligned}$$

Соотношение $[M\text{Ind}]:[\text{Ind}]$ в точке эквивалентности может быть найдено, исходя из величины $\beta(M\text{Ind})$, приведенной в условии задания:

$$\begin{aligned} \beta(M\text{Ind}) &= \frac{[M\text{Ind}]}{[M^{2+}] \cdot [\text{Ind}]} \\ \frac{[M\text{Ind}]}{[\text{Ind}]} &= \beta(M\text{Ind}) \cdot [M^{2+}] \\ \frac{[M\text{Ind}]}{[\text{Ind}]} &= 5.0 \cdot 10^4 \cdot 8.535 \cdot 10^{-6} = 0.43 \end{aligned}$$

Система оценивания

Задание 1

Структурная формула комплексоната металла M	1 балл
Донорные атомы ЭДТА	1 балл
Координационный полиэдр металла M	1 балл

Задание 2

Структурная формула ПАР	1 балл
Структурная формула комплексного соединения Zn^{2+} с ПАР	1 балл
Принцип действия металлоиндикаторов	1 балл
Требования к металлоиндикаторам – 3 требования по 1 б	3 балла

Задание 3

Роль буферных растворов в комплексонометрии	1 балл
Выбор pH для титрования – 3 процесса по 1 б (если нет обоснования — по 0.5 б)	3 балла

Задание 4

Расчет $[MY^{2-}]$ в точке эквивалентности (не учтено разбавление раствора — 1 б)	2 балла
Расчет $[M^{2+}]$ в точке эквивалентности (если допущена арифметическая ошибка – 1.5 б)	3 балла
Расчет соотношения $[MInd]:[Ind]$	2 балла

Точность титрования оценивается, исходя из разницы (ΔV , мл) между величиной среднего объема титранта, который затратил участник на титрование, и ожидаемым значением, в соответствии с таблицей:

Стандартизация ЭДТА		Определение Zn^{2+}		Определение $Zn^{2+} + Cu^{2+}$	
ΔV , мл	Баллы	ΔV , мл	Баллы	ΔV , мл	Баллы
≤ 0.10	18	≤ 0.1	18	≤ 0.1	18
0.10 – 0.15	17	0.10 – 0.15	17	0.10 – 0.15	17
0.15 – 0.20	16	0.15 – 0.20	16	0.15 – 0.20	16
0.20 – 0.25	15	0.20 – 0.25	15	0.20 – 0.25	15
0.25 – 0.30	14	0.25 – 0.30	14	0.25 – 0.30	14
0.30 – 0.35	13	0.30 – 0.35	13	0.30 – 0.35	13
0.35 – 0.40	12	0.35 – 0.40	12	0.35 – 0.40	12
0.40 – 0.45	11	0.40 – 0.45	11	0.40 – 0.45	11
0.45 – 0.50	10	0.45 – 0.50	10	0.45 – 0.50	10
0.50 – 0.60	8	0.50 – 0.60	8	0.50 – 0.60	8
0.60 – 0.70	6	0.60 – 0.70	6	0.60 – 0.70	6
0.70 – 0.80	4	0.70 – 0.80	4	0.70 – 0.80	4
0.80 – 1.00	2	0.80 – 1.00	2	0.80 – 1.00	2
> 1.00	0	> 1.00	0	> 1.00	0

Правильность расчета массы меди и цинка

(оценивается, исходя из среднего объема титранта, полученного участником, безотносительно точности титрования) – 2 значения по 3 б

ИТОГО

80 баллов

В случае, если участнику понадобится дополнительное количество реактива или замена разбитой посуды, долив реактива или замена посуды производится со штрафом 4 балла.