

**Экспериментальный тур ВсОШ по химии 2025/2026 уч. года**

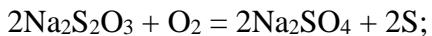
**Региональный этап**

**Решение заданий 2 тура (11 класс)**

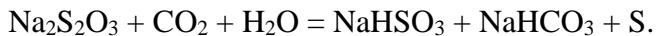
**(авторы Филатова Е.А., Фурлетов А.А.)**

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

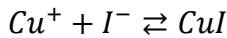
- 1) приготовление раствора на свежекипяченой и охлажденной воде (удаление  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$ );
- 2) добавление небольшого количества  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  для создания слабощелочной среды;
- 3) добавление небольшого количества  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  для подавления жизнедеятельности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

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

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



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

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

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

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

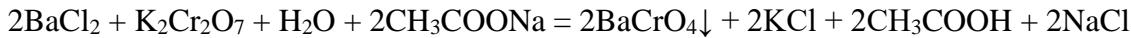
Стандартным электродным потенциалом называют равновесный электродный потенциал полуреакции при равновесных концентрациях (строго — при активностях) всех частиц, участвующих в равновесии, равных 1 моль/л. Отсюда:

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

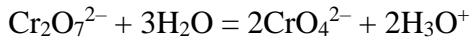
$$E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}) = 0.153 - 0.059 \cdot \lg(1.1 \cdot 10^{-12}) = 0.859 \text{ В}$$

Видно, что  $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}) >> E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)$  и  $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}) >> E^0(\text{I}_2/2\text{I}^-)$ , 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  $\text{Ba}^{2+}$  желтый кристаллический осадок **хромата бария**:**



В растворе, содержащем ионы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , имеет место кислотно-основное равновесие:



Равновесная концентрация хромат-иона в растворах с  $\text{pH} \geq 2.5$  достаточна для того, чтобы произведение растворимости  $\text{BaCrO}_4$  оказалось превышенным раньше, чем произведение растворимости  $\text{BaCr}_2\text{O}_7$ . Поэтому именно  $\text{BaCrO}_4$  выпадает в осадок.

#### Экспериментальное задание:

Массу (г) ионов бария в мерной колбе можно рассчитать по формуле:

$$m(\text{Ba}), \text{г} = 2 \cdot \left( \frac{c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{1000} - \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot \bar{V}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{6000} \right) \cdot M(\text{Ba}) \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{ал}}}.$$

где  $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$  — молярная концентрация раствора дихромата калия (моль/л),  $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  — молярная концентрация раствора тиосульфата натрия (моль/л),  $V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$  — объем раствора дихромата калия, введенный в реакционную смесь (мл),  $\bar{V}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  — средний объем раствора тиосульфата натрия, затраченный на титрование фильтрата (мл),  $M(\text{Ba})$  — молярная масса бария (г/моль),  $V_{\text{к}}$  — объем мерной колбы (мл),  $V_{\text{ал}}$  — объем аликвоты разбавленного раствора хлорида бария, отобранный для проведения единичного титрования (мл).

#### Система оценивания:

|  |                               |
|--|-------------------------------|
| <b>A) Причины неустойчивости раствора тиосульфата натрия</b>   | 0.4 б. $\times$ 3 = 1.2 балла |
| Уравнения реакций с $\text{O}_2$ и $\text{CO}_2$               | 0.4 б. $\times$ 2 = 0.8 балла |
| Приемы, используемые для стабилизации раствора                 | 0.5 б. $\times$ 2 = 1 балл    |
| <b>B) Обоснованный вывод о том, почему титрование возможно</b> | 1 балл                        |
| Выход стандартного потенциала пары $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$ | 2 балла                       |
| <b>B) Уравнение реакции</b>                                    | 1.5 балла                     |
| Объяснение, почему в осадок выпадает $\text{BaCrO}_4$          | 1.5 балла                     |

**Точность определения** концентрации раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  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:

| <b>Стандартизация <math>\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3</math></b> |              |
|--|--------------|
| <b><math>\Delta V</math>, мл</b>                                   | <b>Баллы</b> |
| $\leq 0.10$  | 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:

| Определение ионов бария |       |
|-------------------------|-------|
| $\Delta V$ , 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