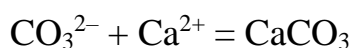


Одиннадцатый класс (автор: Апяри В.В.)

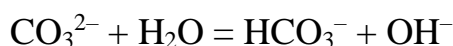
Рассмотрим последовательно каждую из предложенных методик.

Согласно методике 1, к нейтральному раствору смеси солей по каплям добавляют раствор Na_2CO_3 . При этом реализуются 2 конкурирующих процесса с участием карбонат-ионов:

Взаимодействие с ионами кальция:

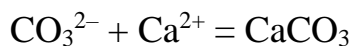


Гидролиз по аниону:



В разбавленных растворах преобладает гидролиз, на что расходуется бóльшая часть CO_3^{2-} -ионов, поэтому карбонат кальция в этих условиях не образуется. Зато, как видно из уравнения 2, уже первая капля титранта приводит к значительному увеличению рН, что вызовет изменение окраски индикатора. Значит, **методика 1 заведомо неверна**.

В методике 2 добавляют большой избыток Na_2CO_3 , следовательно, образование CaCO_3 будет происходить количественно:



Избыток Na_2CO_3 титруют соляной кислотой до исчезновения окраски, которое свидетельствует о полном переходе Na_2CO_3 в NaHCO_3 :



Соотношение реагирующих веществ 1:1. По разности между введенным количеством Na_2CO_3 и количеством затраченной на титрование HCl можно найти содержание ионов Ca^{2+} . Таким образом, **методику 2 можно использовать**. Тем не менее, необходимо отметить, что в конце титрования, когда CO_3^{2-} -ионов остается мало, каждая новая капля HCl будет создавать в месте своего попадания высокую концентрацию ионов H^+ , что приведет к локальному растворению CaCO_3 , который уже не сможет образоваться вновь из-за нехватки CO_3^{2-} -ионов. В итоге, мы получим заниженное содержание ионов Ca^{2+} , и эту методику **не следует считать точной**.

Методика 3 подразумевает определение содержания в фильтрате Na_2CO_3 , не прореагировавшего с ионами Ca^{2+} . Поскольку при титровании используют фенолфталеин, оно протекает в соответствии с уравнением:



Содержание ионов Ca^{2+} в аликвоте соответствует разности между количеством введенного Na_2CO_3 и количеством HCl , пошедшей на титрование избытка. Эта методика лишена недостатка методики 2. Поэтому она должна быть **наиболее точной**.

Таким образом, решение задачи следующее:

1. Заведомо неверна *методика 1*. Обоснования даны выше. Принимаются также любые другие разумные обоснования.

2. Наиболее точной является *методика 3*. Обоснование дано выше. Принимается также любое другое разумное обоснование.



4. Исходя из приведенных выше уравнений реакций, для расчета содержания (*ммоль*) кальция в титруемой аликвоте можно легко получить следующую формулу:

$v_{ал.}(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{CO}_3) - c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})$, где c – концентрации растворов соответствующих веществ, М; $V(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ – объем введенного раствора Na_2CO_3 , мл; $V(\text{HCl})$ – объем затраченного титранта, мл.

Содержание кальция в анализируемом растворе пропорционально соотношению объемов этого раствора (объема мерной колбы) и аликвоты:
 $v(\text{Ca}^{2+}) = v_{ал.}(\text{Ca}^{2+}) \cdot V_{колбы} / V_{ал.} = 10 \cdot v_{ал.}(\text{Ca}^{2+})$.

5. Масса (g) каждого компонента смеси может быть выражена через его массовую долю как:

$$m(\text{CaCl}_2) = \frac{\omega(\text{CaCl}_2)}{100} \cdot m(\text{смеси}), \quad m(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = \frac{\omega(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)}{100} \cdot m(\text{смеси}),$$

где ω – массовая доля, %; $m(\text{смеси})$ – масса смеси, g .

А его количество (*ммоль*):

$$\nu(\text{CaCl}_2) = \frac{m(\text{CaCl}_2)}{M(\text{CaCl}_2)} \cdot 1000, \quad \nu(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = \frac{m(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)}{M(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)} \cdot 1000, \quad \text{где } M -$$

молярная масса, г/моль.

Общее количество веществ равно количеству ионов Ca^{2+} . С другой стороны, сумма массовых долей компонентов равна 100 %. Отсюда составим систему уравнений:

$$\begin{cases} \frac{10 \cdot \omega(\text{CaCl}_2)}{M(\text{CaCl}_2)} \cdot m(\text{смеси}) + \frac{10 \cdot \omega(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)}{M(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)} \cdot m(\text{смеси}) = \nu(\text{Ca}^{2+}), \text{ ммоль} \\ \omega(\text{CaCl}_2) + \omega(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 100 \% \end{cases}$$

Решив эту систему, получим:

$$\omega(\text{CaCl}_2) = \frac{\nu(\text{Ca}^{2+})}{10 \cdot m(\text{смеси})} \cdot \frac{M(\text{CaCl}_2) \cdot M(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) - 100 \cdot M(\text{CaCl}_2)}{M(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) - M(\text{CaCl}_2)}$$

$$\omega(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 100 - \omega(\text{CaCl}_2)$$

Система оценивания:

1. Указание заведомо неверной методики 4 б.
(без обоснования – 2 б.)
2. Выбор наиболее точной методики 2 б.
(без обоснования – 1 б.)
3. Уравнения реакций (2 уравнения по 1 б.) 2 б.
4. Точность определения содержания ионов Ca^{2+} (оценивается независимо от выбора методики анализа): 30 б.

Абсолютная погрешность определения $\nu(\text{Ca}^{2+})$, ммоль	Балл
≤ 0.5	30
0.5–0.7	27
0.7–1.0	24
1.0–1.5	21
1.5–2.0	18
> 2.0	15

5. Правильность расчета массовых долей: 2 б.

Оценивается правильность нахождения $\omega(\text{CaCl}_2)$, исходя из экспериментально полученного участником $\nu(\text{Ca}^{2+})$, ммоль. Для этого $\nu(\text{Ca}^{2+})$, ммоль, полученное участником, подставляется в формулу:

$$\omega(\text{CaCl}_2) = \frac{\nu(\text{Ca}^{2+})}{m(\text{смеси})} \cdot 34.3 - 209$$

и сравнивается со значением $\omega(\text{CaCl}_2)$, вычисленным участником, до целых %.

Штрафы: в случае порчи лабораторной посуды, оборудования, пролива анализируемого или иного раствора снимается 2 балла и выдается новая посуда/раствор.

ИТОГО 40 баллов