Всероссийская олимпиада школьников по химии
Муниципальный этап
2022 – 2023 уч. г.
Экспериментальный этап, 10 класс
Решение и критерии оценивания

1. Идентификация ортофосфорной кислоты с помощью качественных реакций

Для идентификации выданной кислоты с помощью качественной реакции следует использовать ***разбавленный раствор кислоты***:

В пробирку помещают 3 - 5 капель разбавленного раствора кислоты и добавляют равный объемом раствора $BaCl_2$. При этом ***в кислой среде образования осадка не происходит***.

• Отсутствие осадка при реакции хлорида бария с разбавленным раствором кислоты свидетельствует, что выданный раствор ***не является серной кислотой***, так как характерным признаком осадка $BaSO_4$ является его нерастворимость в разбавленных минеральных кислотах и щелочах.

• Далее возможны два варианта выполнения определения:

Вариант 1: раствор, полученный при добавлении хлорида бария к разбавленному раствору кислоты, нейтрализуют раствором гидроксида натрия, наблюдают образование белого осадка.

Вариант 2: раствор ортофосфорной кислоты сначала нейтрализуют раствором гидроксида натрия (возможно в присутствии фенолфталеина), затем добавляют хлорид бария, наблюдают образование осадка.

• Образование осадка в нейтральном или щелочном растворе свидетельствует, что ***выданная кислота не является соляной кислотой.***

• При нейтрализации раствора H_3PO_4 гидроксидом натрия, в зависимости от объема прилитой щелочи, возможно образование гидрофосфата или фосфата натрия, соответственно:

В нейтральной среде образуется белый осадок гидрофосфата бария (уравнение 1):

$BaCl_2 + Na_2HPO_4 = BaHPO_4\downarrow + 2NaCl$

или

$Ba^{2+} + HPO_4^{2-} = BaHPO_4\downarrow$

В щелочной среде образуется белый осадок фосфата бария (уравнение 2):

$3BaCl_2 + 2Na_3PO_4 = Ba_3(PO_4)_2\downarrow + 6NaCl$

или

$3Ba^{2+} + 2PO_4^{3-} = Ba_3(PO_4)_2\downarrow$

• ***Образование белого осадка с $BaCl_2$ при нейтрализации раствора H_3PO_4 подтверждает, что выданная кислота является ортофосфорной кислотой.***

2. <u>Идентификация кислоты по результатам титриметрического анализа</u>

Определение концентрации ортофосфорной кислоты основано на ее титровании стандартным раствором гидроксида натрия. Значения констант кислотности (K_{a1} = 7,1·10^{-3} и K_{a2} = 6,2·10^{-8}) показывают, что титрование возможно, как с метиловым оранжевым, так и с фенолфталеином.

В присутствии метилового оранжевого ортофосфорная кислота титруется как одноосновная кислота, значение pH в первой точке эквивалентности лежит в кислой области (pH 4,68), метиловый оранжевый меняет окраску при pH 4:

$H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$ (3)

В присутствии фенолфталеина ортофосфорная кислота титруется, как двухосновная кислота, вторая точка эквивалентности лежит в щелочной области (pH 8,77), что соответствует изменению окраски фенолфталеина при pH 9:

$H_3PO_4 + 2NaOH = Na_2HPO_4 + 2H_2O$ (4)

• ***Обоснование необходимости использования обоих индикаторов для идентификации ортофосфорной кислоты***

Из уравнений 3 и 4 видно, что объем гидроксида натрия, необходимый для титрования одинакового объема ортофосфорной кислоты с индикаторами метиловым оранжевым (pT 4) и фенолфталеином (pT 9) различается в 2 раза. ***Двукратная разница в объеме щелочи, затраченной ни титрование кислоты, доказывает, что выданная кислота является именно ортофосфорной, а не соляной.***

При взаимодействии соляной кислоты со щелочью в точке эквивалентности образуется хлорид натрия, который гидролизу не подвергается, и результаты титрования и с метиловым оранжевым и фенолфталеином должны быть практически одинаковыми.

Третья точка эквивалентности – образование Na_3PO_4 – лежит в сильно щелочной среде, отчетливо не фиксируется, и для определения обычно не используется.

3. <u>Определение концентрации (титра) ортофосфорной кислоты</u>

Бюретку промывают и заполняют раствором NaOH.

По условию в колбе находятся 10 мл концентрированного раствора кислоты, его следует разбавить до метки дистиллированной водой и перемешать. *Раствор разбавлен в 10 раз.*

Мерную пипетку ополаскивают разбавленным раствором кислоты. В три конические колбы для титрования с помощью мерной пипетки помещают по 10,00 мл разбавленного раствора кислоты, добавляют индикатор метиловый оранжевый и титруют раствором NaOH до изменения окраски индикатора из красной через оранжевую в чисто желтую от одной следующей капли титранта. Титрование повторяют не менее трех раз. Результаты фиксируют в протоколе решения задачи. Результаты должны отличаться друг от друга не более, чем на 0,10 мл.

Вычисляют средний объем гидроксида натрия $\overline{V}$ *(NaOH),* затраченный на титрование:

$$\overline{V}\ (NaOH) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}, \text{ мл}$$

Далее титрование ортофосфорной кислоты повторяют с фенолфталеином, сравнивают объемы щелочи, затраченной на титрование, и делают вывод, что выданная кислота – ортофосфорная, а не соляная.

Вычисления

Вычисление титра ортофосфорной кислоты можно проводить как по результатам, полученным с индикатором метиловым оранжевым, так и с фенолфталеином. Однако в случае метилового оранжевого, когда кислота титруется как одноосновная, вычисления упрощаются:

Титр раствора ортофосфорной кислоты $T(H_3PO_4)$ вычисляют по формуле:

$$T(H_3PO_4) = 10 \cdot \frac{C(NaOH) \cdot \overline{V}(NaOH)}{V(H_3PO_4)} \cdot M(H_3PO_4), \text{ г/л;}$$

Где 10 – коэффициент, учитывающий разбавление раствора;

C(*NaOH*) – концентрация раствора гидроксида натрия, моль/л;

$\overline{V}$ (*NaOH*) - средний объем гидроксида натрия, затраченный на титрование 10,00 мл кислоты с метиловым оранжевым;

$V(H_3PO_4)$ - объем раствора ортофосфорной кислоты, взятый для титрования (объем мерной пипетки), мл;

$M(H_3PO_4)$ = 98,00 г/моль – молярная масса ортофосфорной кислоты.

Система оценивания

		Баллы
1.	Кислота правильно идентифицирована с помощью качественных реакций	3
2.	Кислота правильно идентифицирована по результатам титрования	3
3.	Приведено обоснование использования обоих индикаторов для количественной идентификации кислоты (принимается любое разумное объяснение). Без объяснения 0 баллов	3
4.	Три уравнения реакций 1 или 2; 3, 4 - по 1 баллу за каждое	3
5.	Представлены результаты трех параллельных титрований с метиловым оранжевым (результат должен содержать 2 знака после запятой, мл) Результаты не представлены – 0 баллов	2
6.	Представлены результаты титрования с фенолфталеином Результаты не представлены – 0 баллов	2
7.	Выведена формула для расчета титра кислоты	2
8.	Представлен расчет титра (Т) кислоты	2
9.	Точность* определения титра кислоты	10
	*Максимальный балл за относительную погрешность ≤ 2%, при бо́льших ошибках снижать по одному баллу за каждый процент свыше 2%.	
Всего		30