Задание экспериментального тура РХО-2025 для 10 класса, г.Актау

Определение сульфат-ионов косвенным комплексонометрическим методом титрования.

(Время для выполнения работы – 3 часа). Всего – 30 баллов.

Промышленные предприятия, такие как металлургические, химические и горнодобывающие заводы, часто сбрасывают сточные воды, содержащие значительные количества **сульфат-ионов (SO_4^{2-})**. При попадании в водоемы высокие концентрации сульфатов могут вызывать закисление воды, что приводит к гибели водных организмов, разрушению водных экосистем и снижению качества воды. Кроме того, сульфаты способствуют засорению трубопроводов и очистных сооружений из-за образования нерастворимых осадков, а также увеличивают минерализацию воды, делая её непригодной для питья и промышленного использования.

<u>Методика выполнения работы.</u>

1-титрование задачи:

Бюретку заполняют стандартным раствором ЭДТА. Задачу в мерной колбе вместимостью 100,0 мл разбавляют до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. С помощью мерной пипетки в коническую колбу для титрования вносят аликвотную часть анализируемого раствора. Затем к аликвоту задачи прибавляют около 80 мл дистиллированной воды, 3 капли конц. HCl. Для удаления CO_2 раствор 2-3 минуты кипятят и добавляют 20,00 мл (точно!) раствора осадительной смеси ($BaCl_2$ +$MgCl_2$). Раствор хорошо перемешивают, добавляют 10 мл раствора аммиачного буфера, 2-3 капли индикатора хром-темно-синего (ХТС) и титруют раствором ЭДТА до перехода окраски раствора от красно-фиолетовой до синей.

Измеряют и записывают значение объема титранта с точностью до 0,05 мл (V^1, мл). Выполняют титрование еще несколько раз до получения воспроизводимых результатов.

2 – титрование смеси ($BaCl_2$ +$MgCl_2$).

В колбу для титрования вносят около 100 мл дист.воды, 3 капли конц.*HCl*. Раствор кипятят 2-3 минуты и добавляют 20,00 мл (точно!) раствора осадительной смеси (*$BaCl_2$ +$MgCl_2$*). Раствор охлаждают, добавляют 10 мл раствора аммиачного буфера и 2-3 капли индикатора хром-темно-синего (ХТС). Полученный раствор титруют раствором *ЭДТА* до перехода окраски раствора от красно-фиолетовой до синей.

Измеряют и записывают значение объема титранта с точностью до 0,05 мл (V^1, мл). Выполняют титрование еще несколько раз до получения воспроизводимых результатов.

Лист ответа

Задача № _____ $C_{ЭДТА.}$ = _____ ;

Результаты 1-титрования:
Объемы раствора ЭДТА (мл):

V_1^1 = _____

V_2^1 = _____

_____
V_3^1 =

Среднее V^1 = _____

5 балл.

Результаты II-титрования:
Объемы раствора ЭДТА (мл):

V_1^2 = _____

V_2^2 = _____

_____
V_3^2 = __
_____

Среднее V^2 =

5 балл.

1. Напишите уравнения (молекулярные, ионные) всех химических реакций, протекающие в ходе осаждения, обеих титрований, определите факторы эквивалентности участников всех реакции. Для реакции используйте сокращенные формулы ЭДТА (Na_2H_2Y) и индикатора ХТС (H_2Ind). Укажите реакции в эквивалентной точке титрования.

а) $Na_2SO_4 + BaCl_2$ (избыток) = $BaSO_4\downarrow + 2NaCl$; $Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow$

$f_э(SO_4^{2-}) = f_э(Ba^{2+}) = 1/2$;

б) $Ba^{2+} + H_2Ind = [BaInd] + 2H^+$

$BaCl_2 + Na_2H_2Y = Na_2[BaY] + 2HCl$; $Ba^{2+} + H_2Y^{2-} = [BaY]^{2-} + 2H^+$

$f_э(H_2Y^{2-}) = f_э(Ba^{2+}) = 1$;

в) В экв.точке титрования:

$[BaInd] + H_2Y^{2-} = [BaY]^{2-} + H_2Ind$; $[MgInd] + H_2Y^{2-} = [MgY]^{2-} + H_2Ind$

$f_э(H_2Y^{2-}) = f_э(Mg^{2+}) = 1$;

6 балл.

2. По результатам обеих титрований рассчитайте массу сульфат-ионов в граммах в исходном растворе задачи. Результаты представьте с 4 значащими цифрами.

Расчет:

$$m(SO_4) = \frac{C_{ЭДТА.}(V^2_{ЭДТА} - V^1_{ЭДТА}).M_э(SO4) x M_{м.к.}}{1000 x V_{пип.}}; \quad M_э(SO4) = M(SO4)$$

m(SO_4^{2-}) = _____

_____ **5 балл.**

3. Обясните условия определения сульфат-ионов в данной работе, почему: а) при осаждении сульфата бария раствор вначале нужно подкислять и нагревать?; б) затем при титровании с ЭДТА раствор нужно охлаждать и повышать pH до 10?

а) В результате нагревания и подкисления раствора при осаждении сульфат-ионов увеличивается растворимость $BaSO_4$ и уменьшается относительное пересыщение раствора. Это приводит к получению крупнокристаллического осадка $BaSO_4$ с меньшей удельной поверхностью, что уменьшает адсорбцию примесей на нем;
б) Перед титрованием избытка $BaCl_2$ с ЭДТА раствор нужно охладить чтобы понизить растворимость $BaSO_4$ и достичь полноты осаждения сульфат-ионов. Затем нужно повысить pH до 10, так как образование устойчивых комплексонатов ионов бария происходит в щелочной среде с pH 10.

3 балл.

4. Какие индикаторы используются в комплексонометрии для установления эквивалентной точки? Объясните принцип их действия. Каким требованиям они должны удовлетворять?

В комплексонометрии для установления эквивалентной точки применяются металл-индикаторы, которые образуют интенсивно окрашенные комплексы с катионами металлов [MeInd]. Окраска этих комплексов отличается от окраски свободных индикаторов (H_nInd). При прямом титровании в экв.точке протекает следующая реакция: $[MeInd] + H_2Y^{2-} = [MeY]^{n-m} + H_nInd$.

Требования к металл-индикаторам: 1) $lg\beta_{MeInd} \geq 10^4$; 2) $lg\beta_{MgY} > lg\beta_{MeInd}$ (разность должна быть примерно 100 раз!); 3) MeInd и H_nInd должны быть интенсивно окрашены; 4) Переход окраски индикатора должен быть четким; 5) Интервал изменения окраски металл-индикатора (ΔpMe) должен быть узким.

2 балл.

5. Обьясните, какую роль играет хлорид магния в смеси ($BaCl_2$+$MgCl_2$) в данном титровании. Для объяснения используйте соответствующие константы устойчивости комплексов ионов бария и магния с ЭДТА и с индикатором ХТС. $lg\beta_{BaY}$=7.78; $lg\beta_{MgY}$=8.83; $lg\beta_{BaInd}$=2.0; $lg\beta_{MgInd}$=7.0;

Добавление $MgCl_2$ в осадительную смесь позволяет точнее определить экв.точку при титровании избытка $BaCl_2$ с ЭДТА после осаждения сульфат-ионов. Устойчивость комплекса [BaInd] низкая ($lg\beta_{BaInd}$=2.0) по сравнению с комплексом [MgInd] ($lg\beta_{MgInd}$=7.0). Поэтому он будет разрушаться раньше экв.точки по сравнению с комплексом MgInd. MgInd вступит в реакцию с ЭДТА только после того, как будут оттитрованы все ионы бария. (см.2-требование к металл-индикаторам). Поэтому в экв.точке будет протекать реакция:

$$[MgInd] + H_2Y^{2-} = [MgY]^{2-} + H_2Ind$$

$n = (lg\beta_{BaY} / lg\beta_{BaInd}) = 7.8/2.0 = 6$; $n = (lg\beta_{MgY} / lg\beta_{MgInd}) = 8.83 / 7.0 = 2$;

4 балл.

Общий балл: _____

Проверяющие: _____

10 сыныпқа арналған РХО-2025 тәжірибелік турының тапсырмасы. Ақтау қаласы.

Сульфат-иондарын жанама комплексонометрлік титрлеу әдісімен анықтау.

(Жұмысты орындау уақыты – 3 сағат). Барлығы -30 балл.

<u>Жұмысты орындау әдістемесі.</u>

1-титрлеу (есеп):

Бюретка *ЭДТА* титрантының стандартты ерітіндісімен толтырылады. 100,0 мл өлшеуіш колбадағы есеп ерітіндісі дистилденген сумен колба белгісіне дейін сұйылтылып, мұқият араластырылады. Өлшеуіш пипетка көмегімен талданатын ерітіндінің аликвоты конусты титрлеу колбасына көшіріледі. Содан кейін ерітіндінің аликвотына шамамен 80 мл-дей дистилденген су және 3 тамшы концентрлі *HCl* қосылады. Ерітіндіден CO_2-газын кетіру үшін оны 2-3 минуттай электр плиткасында қайнатады және оған 20,00 мл (*дәл!*) 0,01 М ($BaCl_2$+$MgCl_2$) тұндырғыш қоспасы ерітіндісін қосып, жақсылап араластырады. Салқындатылған ерітіндіге 10 мл аммиак буфері ерітіндісі, 2-3 тамшы хромды-қара көк (ХҚК) индикаторы қосылады. Алынған ерітінді түсі қызыл-күлгіннен көкке өзгергенше *ЭДТА* ерітіндісімен титрленеді.

Титрлеуге кеткен титранттың көлемі 0,01 мл (V^2, мл) дәлдікпен өлшеніп жазып алынады. Титрлеу жақсы қайталанатын нәтижелер алынғанша тағы бірнеше рет жүргізіледі.

II – тұндырғыш қоспаны ($BaCl_2$ +$MgCl_2$) титрлеу.

Титрлеу колбасына шамамен 100 мл-дей дистилденген су және 3 тамшы концентрлі *HCl* ерітіндісі қосылады. Ерітінді 2-3 минут қайнатылады және оған өлшегіш пипеткамен 20,00 мл (дәл!) тұндырғыш қоспа ерітіндісі ($BaCl_2$+$MgCl_2$) қосылады. Ерітінді салқындатылады, әрмен қарай оған 10 мл аммиак буфері ерітіндісі және 2-3 тамшы хромды-қара көк (ХҚК) индикаторы қосылады. Алынған ерітінді *ЭДТА* ерітіндісімен ерітіндінің түсі қызыл-күлгіннен көкке өзгергенше титрленеді.

Титрлеуге кеткен титранттың көлемі 0,01 мл (V^2, мл) дәлдікпен өлшеніп жазып алынады. Титрлеу жақсы қайталанатын нәтижелер алынғанша тағы бірнеше рет жүргізіледі.

Жауап парағы

Есеп № _____ $C_{ЭДТА.}$=_____;

1-титрлеу нәтижелері:
ЭДТА көлемдері (мл):

V_1^1 = _ _____

V_2^1 = _____ _____

V_3^1 = _____

Орташа V^1 =

5 балл.

2-титрлеу нәтижелері:
ЭДТА көлемдері (мл):

V_1^2 = _____

V_2^2 = _____

V_3^2 = _____

Орташа V^2 = _____

5 балл.___

1. Тұндыру және титрлеулер кезінде жүретін барлық химиялық реакциялардың теңдеулерін (молекулалық, иондық) жазыңыз. Барлық реакцияларға қатысушылардың эквиваленттік коэффициенттерін анықтаңыз. Реакциялар үшін *ЭДТА* (Na_2H_2Y) мен ХҚК индикаторының (H_2Ind) қысқартылған формулаларын пайдаланыңыз. Титрлеудің эквивалентті нүктесіндегі реакцияларды көрсетіңіз.

а) $Na_2SO_4 + BaCl_2$ (артық) = $BaSO_4\downarrow$ + 2NaCl; $Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow$

$f_э(SO_4^{2-}) = f_э(Ba^{2+}) = 1/2;$

б) $Ba^{2+} + H_2Ind = [BaInd] + 2H^+$

$BaCl_2 + Na_2H_2Y = Na_2[BaY] + 2HCl$; $Ba^{2+} + H_2Y^{2-} = [BaY]^{2-} + 2H^+$

$f_э(H_2Y^{2-}) = f_э(Ba^{2+}) = 1;$

в) Титрлеудің экв.нүктесінде:

$[BaInd] + H_2Y^{2-} = [BaY]^{2-} + H_2Ind$; $[MgInd] + H_2Y^{2-} = [MgY]^{2-} + H_2Ind$

$f_э(H_2Y^{2-}) = f_э(Mg^{2+}) = 1;$

6 балл.

2. Екі титрлеу нәтижелері бойынша бастапқы есептегі сульфат иондарының массасын граммен есептеңіз. Нәтижені 4 мәнді цифрмен келтіріңіз.

Есептеу:

$$m(SO_4) = \frac{C_{ЭДТА.}(V^2_{ЭДТА} - V^1_{ЭДТА}).M_э(SO4) x M_{м.к.}}{1000 x V_{пип.}}; \quad M_э(SO4) = M(SO4)$$

m(SO_4^{2-}) = _____ **5 балл.**

3. Осы жұмыстағы сульфат иондарын анықтау жағдайларын түсіндіріңіз, не себебті: а) барий сульфатын тұндыру кезінде ерітіндіні алдымен қышқылдандыру және қыздыру қажет? б) содан соң ЭДТА-мен титрлеу кезінде ерітіндіні суытып, оның pH мәнін 10-ға дейін көтереді?

а) Сульфат иондарын тұндыру кезінде ерітіндіні қыздыру және қышқылдандыру нәтижесінде $BaSO_4$ ерігіштігі жоғарылайды және ерітіндінің салыстырмалы асқын қанығуы (САҚ) төмендейді. Бұл кіші беттік ауданы бар ірі кристалды $BaSO_4$ тұнбасының түзілуіне әкеледі де, ол өз кезегінде тұнба бетіне ерітіндідегі иондардың адсорбциясын азайтады;

б) Барий хлоридінің артық қалған мөлшерін ЭДТА-мен титрлеу алдында $BaSO_4$ тұнбасының ерігіштігін төмендетіп, сульфат иондарының толық тұнбаға түсуін қамтамасыз ету үшін ерітіндіні салқындату керек. Содан кейін оның pH мәнін 10-ға дейін арттыру керек, өйткені барий иондарының тұрақты комплексонаттарының түзілуі pH 10 сәйкес сілтілі ортада жүреді.

3 балл.

---

4. Комплексометрияда эквивалентті нүктені анықтау үшін қандай индикаторлар қолданылады? Олардың жұмыс істеу принципін түсіндіріңіз. Олар қандай талаптарға сай болуы керек?

а) Комплексонометрияда эквивалентті нүктені белгілеу үшін металл катиондарымен интенсивті боялған комплекстер [MeInd] түзетін металл-индикаторлары қолданылады Бұл кешендердің түсі бос индикаторлардың түсінен (H_nInd) ерекшеленеді. Тура титрлеу кезінде эквивалентті нүктеде келесі реакция жүреді: $[MeInd] + H_2Y^{2-} = [MeY]^{n-4} + H_nInd$.

б) Металл-индикаторларына қойылатын талаптар: 1) $lg\beta MeInd \geq 10^4$; 2) $lg\beta_{MeY} > lg\beta_{MeInd}$ (айырмашылық шамамен 100 еседей болуы керек!); 3) MeInd және H_nInd қарқынды боялған болуы керек; 4) Индикатордың түсі ауысуы анық болуы керек; 5) Металл-индикатордың түсі ауысу диапазоны (ΔpMe) тар болуы керек.

2 балл.

---

5. Осы титрлеуде қолданылатын ($BaCl_2$+$MgCl_2$) қоспасында магний хлориді қандай рөль атқарады? Оны түсіндіру үшін барий, магний иондарының ЭДТА және ХҚК индикаторымен беретін комплекстерінің сәйкес тұрақтылық константаларын пайдаланыңыз.
$lg\beta_{BaY}=7.78$; $lg\beta_{MgY}=8.83$; $lg\beta_{BaInd}=2.0$; $lg\beta_{MgInd}=7.0$;

Тұндырғыш қоспасына $MgCl_2$ қосу сульфат иондарын тұндырғаннан кейін артық қалған барий хлоридін ЭDTA-мен титрлеудің эквиваленттік нүктесін дәлірек анықтауға мүмкіндік береді. [BaInd] кешенінің тұрақтылығы [MgInd] кешенімен салыстырғанда төмен ($lg\beta BaInd=2,0$) ($lg\beta MgInd=7,0$). Сондықтан BaInd эквивалентті нүктеге жетпей ертерек ыдырайды. MgInd барлық барий иондары титрленгеннен кейін ғана ЭДТА-мен әрекеттеседі. (металл-индикаторлары үшін 2-талапты қараңыз). Демек, эквивалентті нүктеде жүреін реакция:

$$[MgInd] + H_2Y^{2-} = [MgY]^{2-} + H_2Ind.$$

$n = (lg\beta_{BaY} / lg\beta_{BaInd}) = 7.8/2.0 = 6$; $n = (lg\beta_{MgY} / lg\beta_{MgInd}) = 8.83 / 7.0 = 2$;

---

4 балл.

Жалпы балл: _____

Тексерушілер: _____