Задание экспериментального тура РХО-2025 для 11 класса, г.Актау

Иодометрическое определение ионов железа (III) и бихромат-ионов при совместном присутствии.

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

Ионы железа Fe^{3+} и бихромат-ион $Cr_2O_7^{2-}$ присутствуют в сточных водах различных промышленных предприятий, включая металлургию, гальванику, химическую и кожевенную промышленность. При превышении предельно допустимых концентраций (ПДК) они могут серьезно загрязнять окружающую среду.

Наличие **Fe^{3+} и Fe^{2+}** в сточных водах приводит к их окрашиванию в бурый цвет, ухудшает качество воды, способствует образованию осадков и заиливанию водоемов, а также нарушает биохимические процессы в экосистемах. **Бихромат-ион ($Cr_2O_7^{2-}$)** является токсичным канцерогеном: он повреждает ДНК, провоцируя развитие рака, подавляет фотосинтез водорослей и нарушает водную экосистему. Кроме того, его воздействие на организм человека может приводить к хроническим заболеваниям кожи и дыхательной системы.

<u>Методика выполнения работы.</u>

1-титрование :

Бюретку заполняют стандартным раствором $Na_2S_2O_3$. 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 раствору прибавляют 5 мл 2 М раствора HCI и 5 мл 10% -го раствора KJ. Исследуемый раствор приобретает желтую окраску. Колбу быстро закрывают стеклом и оставляют на 5 минут. После обмывают стекло дистиллированной водой в колбу.

При постоянном перемешивании раствор титруют титрантом $Na_2S_2O_3$ из бюретки, прибавляя его вначале быстро, затем медленно по каплям, до минимального количества иода в растворе. Затем в исследуемый раствор добавляют примерно 2 мл (или 3-5 капель) индикатора крахмала, при этом смесь должна приобрести темно-синюю окраску. Продолжают титрование по каплям до исчезновения синей окраски крахмала.

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:

В коническую колбу для титрования вносят той же мерной пипеткой что и в 1-титровании аликвотную часть анализируемого раствора. Затем к раствору прибавляют 10 мл насыщенного раствора пирофосфата натрия ($Na_4P_2O_7$), 5 мл 2 М раствора *HCI и* 5 мл 10% -го раствора KJ. Колбу быстро закрывают стеклом и оставляют на 5 минут. После обмывают стекло дистиллированной водой в колбу.

Оттитровывают раствором $Na_2S_2O_3$, прибавляя в конце титрования раствор крахмала. Затем медленно по каплям дотитровывают раствор до исчезновения синей окраски крахмала.

Измеряют и записывают значение объема титранта с точностью до 0,05 мл (V^2, мл). Выполняют титрование еще несколько раз до получения воспроизводимых результатов.

Лист ответа

Задача № _____ $C_{тиос.}$ = _____ ;

1-титрование

Объемы раствора $Na_2S_2O_3$ (мл):

V_1^1 = _____

V_2^1 = _____

_____

V_3^1 = ____

_____

Среднее V^1 =

2 – титрование

Объемы раствора $Na_2S_2O_3$ (мл):

V_1^2 = _____

V_2^2 = _____

_____

V_3^2 = _

_____

Среднее V^2 =

5 балл. **5 балл.**

1. Напишите уравнения всех химических реакций, протекающих в ходе 1-титрования раствора задачи и подберите их стехиометрические коэффициенты ионно-электронным методом. Укажите факторы эквивалентности ($f_э$) всех веществ, участвующих в данных реакциях.

а) $K_2Cr_2O_7 + 6KI + 7H_2SO_4 = 3I_2 + 7H_2O + Cr_2(SO_4)_3 + 4K_2SO_4$

$3 \mid 6 \mid 2I^- - 2e^- \rightarrow I_2$

$1 \mid 2 \mid Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$

$6I^- + \mid Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ = 3I_2 + 2Cr^{3+} + 7H_2O$ *(до э.т.т.)*

$f_э\ (Cr_2O_7^{2-}) = 1/6;\ f_э\ (I^-) = 1;\ f_э\ (I_2) = 1/2;\ f_э\ (Cr) = 1/3;$

б) $2FeCl_3 + 2KI = I_2 + 2FeCl_2 + 2KCl$

$1 \mid 2I^- - 2e^- \rightarrow I_2$

$2 \mid Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{3+}$

$2I^- + 2Fe^{3+} = I_2 + 2Fe^{2+}$ *(до э.т.т.)*

$f_э\ (Fe^{3+}) = 1;\ f_э\ (I^-) = 1;\ f_э\ (I_2) = 1/2;$

в) $I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$ *(в э.т.т.)*

$1 \mid 2 \mid I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$

$1 \mid 2 \mid 2S_2O_3^{2-} - 2e^- \rightarrow S_4O_6^{2-}$

$I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$

$f_э\ (I_2) = 1/2;\ f_э\ (I^-) = 1;\ f_э\ (тиос.) = 1;$

2 балл.

2. Напишите уравнения всех химических реакций, протекающих в ходе 2-титрования раствора задачи и подберите их стехиометрические коэффициенты ионно-электронным методом.

а) $FeCl_3 + 2Na_4P_2O_7 = Na_5[Fe(P_2O_7)_2] + 3NaCl$

$Fe^{3+} + 2P_2O_7^{4-} = [Fe(P_2O_7)_2]^{5-}$

б) $K_2Cr_2O_7 + 6KI + 7H_2SO_4 = 3I_2 + 7H_2O + Cr_2(SO_4)_3 + 4K_2SO_4$

$3 \mid 6 \mid 2J^- - 2e^- \rightarrow I_2$

$1 \mid 2 \mid Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$

в) $I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$ *(в э.т.т.)*

$1 \mid 2 \mid I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$

$1 \mid 2 \mid 2S_2O_3^{2-} - 2e^- \rightarrow S_4O_6^{2-}$

$I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$

2 балл.

3. По результатам обеих титрований рассчитайте массу железа(Ш) и массу хрома(Ш) в граммах в исходном растворе задачи. Результаты представьте с 4 значащими цифрами.

Расчет:

$$m(Cr) = \frac{C_{тиос}.V_{тиос}^2.M_э(Cr) x M_{м.к.}}{1000 x V_{пип.}}; \qquad M_э(Cr) = \frac{1}{3}.M(Cr) =$$

$$m(Fe) = \frac{C_{тиос}.(V_т^1 - V_т^2).M_э(Fe) x M_{м.к.}}{1000 x V_{пип.}}; \qquad M_э(Fe) = M(Fe) =$$

m(Fe) =_____ **m(Cr) =**_____

5 балл. (2,5+2,5)

4. В чем причина неустойчивости раствора $Na_2S_2O_3$? При хранении к стандартному раствору $Na_2S_2O_3$ добавляют немного вещества, препятствующего разложению тиосульфата натрия. Какое это вещество (подчеркните)?

NaC1 NaOH $\underline{Na_2CO_3}$ Na_2SO_3 $Na_2C_2O_4$ $BaC1_2$ $MgCI_2$

Протекание какой реакции позволяет предотвратить эта добавка?

$2S_2O_3^{2-} + H_2O + CO_2 = \underline{HCO_3^-} + HSO_3^- + S^0\downarrow$

1,5 балл.

5. Перечислите причины использования большого избытка иодида калия при иодометрическом определении окислителей:

Избыток *KI* нужен: а) для смещения равновесия реакции (а) и (б)– вправо;

б) для увеличения растворимости I_2 *в воде путем связывания его в комплекс* I_3^- *(*$I_2 + I^- \rightarrow I_3^-$*).*

1.5 балл.

---

6. 1) С учетом состава раствора рассчитайте значения констант равновесий (K_P) для реакции: а) между ионами железа(Ш) и иодидом калия в присутствии $Na_4P_2O_7$; б) между бихромат-ионами и иодидом калия; Укажите направления и глубину протекающих реакций.

---

2) Чему равны значения потенциалов систем в эквивалентной точке для обеих (1 и 2) титрований?
$E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+})$=+0,77В; $E^0(I_2/2I^-)$=+0,54В; $E^0(Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+})$=+1,33В;
$E^0(S_4O_6^{2-}/2S_2O_3^{2-})$ =+0,22 В; для $[Fe(P_2O_7)_2]^{5-}$: $\beta_{1,2} = 3.5 \cdot 10^5$:

Расчет:

1а) $lgK_p = \frac{n(E^0_{ox} - E^0_{red})}{0.059}$; $lgK_p = \frac{2(0.77-0.54)}{0.059} = 7.8 \approx 8$, **$K_p = 10^8$** (в отсутствии $Na_4P_2O_7$);

$E^{01}(Fe(P_2O_7)_2]^{5-}/Fe^{2+})$ = 0,77- 0.059lg$\beta_{1,2}$= 0,77 - 0.059lg$3.5 \cdot 10^5$ = **0.44 В;**

$lgK_p = \frac{2(0.44-0.54)}{0.059} = -3.4$, **$K_p = 10^{-3.4} << 1$** (в присутствии $Na_4P_2O_7$);

1б) $lgK_p = \frac{6(1,33-0.54)}{0.059} = 80.34$; **$K_p = 10^{80} >> 10^8$** .

2) В эквивалентной точке в системе присутствует редокс-пара $I_2/2I^-$ и $S_4O_6^{2-}/2S_2O_3^{2-}$:

$$E_{э.т.} = \frac{n_1 \cdot E^0_{\frac{I2}{2I^-}} + n_2 \cdot E^0_{тиос.}}{n_1 + n_2} = \frac{2 \cdot 0,54 + 2 \cdot 0,22}{2+2} = \frac{2 \cdot 0,76}{4} = +0.38 \text{ В};$$

E э. т.= ***+0,38 В***.

---

8 балл. (3+3+2)

Общий балл: _____

Проверяющие: _____

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

Ерітіндідегі дихромат- және темір (III)–иондарын олар бірге жүргенде иодометрлік титрлеп анықтау

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

Темір иондары Fe^{3+} және ***бихромат-ион*** $Cr_2O_7^{2-}$ металлургия, гальваника, химия және былғары өнеркәсібі сияқты әртүрлі өндіріс орындарының ағынды суларында кездеседі. Егер олардың концентрациясы шекті рұқсат етілген деңгейден (ШРК) асып кетсе, қоршаған ортаға айтарлықтай зиян келтіруі мүмкін.

Ағынды сулардағы Fe^{3+} *және* Fe^{2+} судың қоңыр түске боялуына, сапасының нашарлауына, тұнбаның түзілуіне және су айдындарының лайлануына әкеліп соғады, сондай-ақ экожүйелердегі биохимиялық процестерге теріс әсер етеді. **Бихромат-ион** $Cr_2O_7^{2-}$ – жоғары улы канцероген: ол ДНҚ құрылымын бұзып, қатерлі ісіктердің пайда болуына себеп болады, балдырлардың фотосинтез процесін тежейді және су экожүйесінің тепе-теңдігін бұзады. Сонымен қатар, оның адам ағзасына әсері тері мен тыныс алу жүйесінің созылмалы ауруларын тудыруы мүмкін.

<u>Жұмысты орындау әдістемесі.</u>

1-титрлеу:

Бюретка $Na_2S_2O_3$ титрантының стандартты ерітіндісімен толтырылады. 100,0 мл өлшеуіш колбадағы есеп ерітіндісі дистилденген сумен колба белгісіне дейін сұйылтылып, мұқият араластырылады. Өлшеу пипеткасының көмегімен талданатын ерітіндінің аликвотты бөлігі конустық титрлеу колбасына көшіріледі. Содан кейін ерітіндіге 5 мл 2 М *HCl* және 5 мл 10% *KJ* ерітінділері қосылады. Зерттелетін ерітінді сары-қоңыр түске боялады. Колбаны шыны әйнекпен тез жауып 5 минутқа қояды. Содан кейін шыны дистилденген сумен колбаға жуып шайылады.

Ерітіндіні тұрақты түрде араластыра отырып, бюреткадағы $Na_2S_2O_3$ титрантымен, оны алдымен тез қосып, содан кейін ерітіндіде йодтың мейлінше аз мөлшері қалғанша баяу тамшылатып титрлейді. Содан кейін зерттелетін ерітіндіге шамамен 2 мл (не 3-5 тамшы) крахмал индикаторы қосылады, бұл кезде қоспа қою көк түске боялуы керек. Титрлеу әрі қарай крахмалдың көк түсі жойылғанша баяу тамшылатып жүргізіледі.

Титрант көлемі өлшеніп, ол 0,05 мл-ге дейінгі дәлдікпен жазылады (V^1,мл). Титрлеу тағы да бірнеше рет жақсы қайталанатын нәтижелер алынғанша жүргізіледі.

2-титрлеу :

Талданатын ерітіндінің аликвоты конусты титрлеу колбасына 1-ші титрлеудегідей өлшеуіш Мор пипеткасы арқылы енгізіледі. Содан кейін талданатын ерітіндіге 10 мл қанықкан натрий пирофосфаты ($Na_4P_2O_7$), 5 мл 2 М *HCl* және 5 мл 10% *KJ* ерітінділері қосылады. Колбаны шыны әйнекпен тез жауып, 5 минутқа қояды. Содан кейін шыны дистилденген сумен колбаға жуып шайылады.

Ерітінді $Na_2S_2O_3$ ерітіндісімен крахмал индикаторы титрлеудің аяғына таман ғана қосылып титрленеді. Титрлеу алдымен жылдам, содан соң крахмалдың көк түсі жойылғанша баяу тамшылатып жүргізіледі.

Титрлеуге кеткен титранттың көлемі 0,05 мл (V^2, мл) дәлдікпен өлшеп жазып алынады. Титрлеу жақсы қайталанатын нәтижелер алынғанша тағы бірнеше рет жүргізіледі.

Жауап парағы

Есеп № _____ Стиос.=_____;

1-титрлеу нәтижелері:

$Na_2S_2O_3$ көлемдері (мл):

V_1^1 = _____

V_2^1 = _____

_____

V_3^1 =

Орташа V^1 = _____

5 балл.

2-титрлеу нәтижелері:

$Na_2S_2O_3$ көлемдері (мл):

V_1^2 = _____

V_2^2 = _____

_____

V_3^2 =

Орташа V^2 = _____

5 балл.

1. *1-титрлеу* барысында жүретін барлық химиялық реакциялар теңдеулерін жазып, олардың стехиометриялық коэффициенттерін иондық-электрондық әдіспен таңдап алыңыз. Барлық реакцияларға қатысушылардың эквиваленттік коэффициенттерін ($f_э$) анықтаңыз.

а) $K_2Cr_2O_7 + 6KI + 7H_2SO_4 = 3I_2 + 7H_2O + Cr_2(SO_4)_3 + 4K_2SO_4$

$3 \mid 6 \mid 2I^- - 2e^- \rightarrow I_2$

$1 \mid 2 \mid Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$

$6I^- + \mid Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ = 3I_2 + 2Cr^{3+} + 7H_2O$ *(до э.т.т.)*

$f_э(Cr_2O_7^{2-}) = 1/6;\ f_э(I^-) = 1;\ f_э(I_2) = 1/2;\ f_э(Cr) = 1/3;$

б) $2FeCl_3 + 2KI = I_2 + 2FeCl_2 + 2KCl$

$1 \mid 2I^- - 2e^- \rightarrow I_2$

$2 \mid Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{3+}$

$2I^- + 2Fe^{3+} = I_2 + 2Fe^{2+}$ *(до э.т.т.)*

$f_э(Fe^{3+}) = 1;\ f_э(I^-) = 1;\ f_э(I_2) = 1/2;$

в) $I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$ *(в э.т.т.)*

$1 \mid 2 \mid I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$

$1 \mid 2 \mid 2S_2O_3^{2-} - 2e^- \rightarrow S_4O_6^{2-}$

$I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$

$f_э(I_2) = 1/2;\ f_э(I^-) = 1;\ f_э$ *(тиос.)* $= 1;$

2 балл.

2. *2-титрлеу* барысында жүретін барлық химиялық реакциялар теңдеулерін жазып, олардың стехиометриялық коэффициенттерін ионды-электрондық әдіспен таңдап алыңыз.

а) $FeCl_3 + 2Na_4P_2O_7 = Na_5[Fe(P_2O_7)_2] + 3NaCl$

$Fe^{3+} + 2P_2O_7^{4-} = [Fe(P_2O_7)_2]^{5-}$

б) $K_2Cr_2O_7 + 6KI + 7H_2SO_4 = 3I_2 + 7H_2O + Cr_2(SO_4)_3 + 4K_2SO_4$

$3 \mid 6 \mid 2J^- - 2e^- \rightarrow I_2$

$1 \mid 2 \mid Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$

в) $I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$ *(в э.т.т.)*

$1 \mid 2 \mid I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$

$1 \mid 2 \mid 2S_2O_3^{2-} - 2e^- \rightarrow S_4O_6^{2-}$

$I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$

2 балл.

3. Жүргізілген титрлеу нәтижелері бойынша алғашқы ерітіндідегі темір мен хромның массаларын (грамм) есептеңіз. Нәтижелерді 4 мәнді санға дейінгі дәлдікпен келтіріңіз.

Есептеулер:

$$m(Cr) = \frac{C_{тиос}.V_{тиос}^2.M_э(Cr)xM_{ө.к.}}{1000xV_{пип.}}; \qquad M_э(Cr) = \frac{1}{3}.M(Cr) =$$

$$m(Fe) = \frac{C_{тиос}.(V_т^1 - V_т^2).M_э(Fe)xM_{ө.к.}}{1000xV_{пип.}}; \qquad M_э(Fe) = M(Fe) =$$

m(Fe)=_____ **m(Cr)=**_____

5 балл. (2,5+2,5).

4. $Na_2S_2O_3$ ерітіндісінің тұрақсыз болуының себебі неде? Тиосульфаттың стандартты ерітіндісін сақтағанда оның ыдырауына жол бермейтін белгілі бір заттың аз мөлшерін қосады. Ол қандай зат? (астын сызып көрсетіңіз)

NaCl NaOH **Na_2CO_3** Na_2SO_3 $Na_2C_2O_4$ $BaCl_2$ $MgCl_2$

Бұл зат қандай реакцияның жүруіне жол бермейді?

$$2S_2O_3^{2-} + H_2O + CO_2 = HCO_3^- + HSO_3^- + S^0\downarrow$$

1,5 балл.

5. Тотықтырғыштарды иодометрлік анықтауда калий иодидінің көп артық мөлшерін қосу қажеттілігі себебтерін атаңыз.

KI артық мөлшері: а) (а) және (б) реакцияларының тепе-теңдігін оңға ығыстыру үшін қажет;
б) иодтың судағы ерігіштігін оны комплексте байланыстыру арқылы арттыру үшін қажет, $I_2\uparrow$ *(*$I_2 + I^- \rightarrow I_3^-$*).*

1,5 балл.

6. 1) 2-титрлеуде ерітіндіге қосылатын $Na_4P_2O_7$ қандай роль атқарады? Ерітінді құрамын ескеріп: а) темір(III)-ионы мен калий иодиді ; б) бихромат-ионы мен калий иодиді арасындағы реакциялар үшін тепе-теңдік константалары ($K_т$) мәндерін есептеңіз. Реакциялардың бағытын және тереңдігін көрсетіңіз.
2) Екі (1 және 2) титрлеудің эквивалентті нүктелеріндегі жүйе потенциалы мәндерін есептеңіз.
$E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+})$=+0,77 В; $E^0(I_2/2I^-)$=+0,54 В; $E^0(Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+})$=+1,33 В; $E^0(S_4O_6^{2-}/2S_2O_3^{2-}$ = +0,22 В;
$[Fe(P_2O_7)_2]^{5-}$ үшін: $\beta_{1,2} = 3.5 \cdot 10^5$:

Есептеулер:

1а) $\lg K_т = \frac{n\,(E^0_{ox} - E^0_{red})}{0.059}$; $\lg K_т = \frac{2(0.77-0.54)}{0.059} = 7.8 \approx 8$, **$K_т = 10^8$** ($Na_4P_2O_7$ қатысуынсыз);

$E^{01}(Fe(P_2O_7)_2]^{5-}/Fe^{2+})$ = 0,77 - 0.059lg$\beta_{1,2}$= 0,77 - 0.059lg$3.5 \cdot 10^5$ = **0.44 В**;

$\lg K_т = \frac{2(0.44-0.54)}{0.059} = -3.4$, **$K_т = 10^{-3.4} << 1$** ($Na_4P_2O_7$ қатысында);

1б) $\lg K_т = \frac{6\,(1,33-0.54)}{0.059} = 80.34$; **$K_т = 10^{80} >> 10^8$** .

2) Эквивалентті нүктеде жүйеде $I_2/2I^-$ және $S_4O_6^{2-}/2S_2O_3^{2-}$ редокс-жұптары болады:

$$E_{э.н.} = \frac{n_1 \cdot E^0_{\frac{I2}{2I^-}} + n_2 \cdot E^0_{тиос.}}{n_1 + n_2} = \frac{2 \cdot 0,54 + 2 \cdot 0,22}{2 + 2} = \frac{2 \cdot 0,76}{4} = +0.38\ В;$$

E* э. н.= *+0,38 В.

8 балл. (3+3+2)

Жалпы балл:_____

Тексерушілер:_____