Задание экспериментального тура РХО-2026 для 11 класса, г. Алматы

Определение смеси ионов железа(III) и кальция(II) комплексонометрическим методом титрования

(*Время для выполнения работы – 180 мин*)

Всего – 30 баллов.

Лист ответа

Задача № _____ **Сэдта = _____ ;**

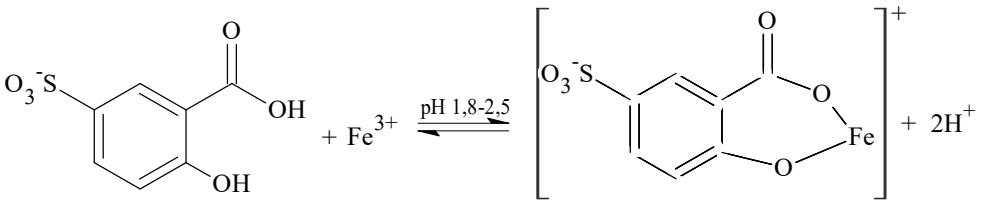
$V_{м.к.}$ = $V_{ал}$ =

Результаты 1-титрования: Объемы раствора ЭДТА (мл):	**Результаты II-титрования:** Объемы раствора ЭДТА (мл):
V_1^1 = _____	V_1^2 = _____
V_2^1 = _____	V_2^2 = _____
_____ V_3^1 =	_____ V_3^2 = __
Среднее V^1 = _____ **4 б.**	_____ **Среднее V^2 =** **4 б.**

1. *Напишите уравнения всех химических реакции (молекулярные и ионные), протекающие в ходе 1- и 2-го титрования с участием ЭДТА (Na_2H_2Y) и индикаторов (H_3Sal и ХТС – H_2Ind). Укажите факторы эквивалентности металлов.*

а) *1-титрование:*

(1) $FeCl_3 + H_3Sal \leftrightarrow [Fe(H_2Sal)]Cl_2 + HCl$; $Fe^{3+} + H_3Sal \leftrightarrow [Fe(H_2Sal)]^{2+} + H^+$



(2) $FeCl_3 + Na_2H_2Y \leftrightarrow Na[FeY] + NaCl + 2HCl$, $Fe^{3+} + H_2Y^{2-} \leftrightarrow [FeY]^- + 2H^+$

(3) $[Fe(H_2Sal)]Cl_2 + Na_2H_2Y \leftrightarrow Na[FeY] + H_3Sal + NaCl + HCl$

$[Fe(H_2Sal)]^{2+} + H_2Y^{2-} \leftrightarrow [FeY]^- + H^+ + \underline{H_3Sal}$ *(экв.точка)*

$f_{экв.}$(Fe)=1

б) 2 -титрование:

(1) $CaCl_2 + H_2Ind \leftrightarrow [CaInd] + 2HCl$, $Ca^{2+} + H_2Ind \leftrightarrow [CaInd] + 2H^+$

(2) $CaCl_2 + + Na_2H_2Y \leftrightarrow Na_2[CaY] + 2HCl$, $Ca^{2+} + H_2Y^{2-} \leftrightarrow [CaY]^{2-} + 2H^+$

(3) $[CaInd] + Na_2H_2Y \leftrightarrow Na_2[CaY] + H_2Ind$, $[CaInd] + H_2Y^{2-} \leftrightarrow [CaY]^{2-} + \underline{H_2Ind}$ (экв.точка)

$f_{экв.}$(Ca)=1

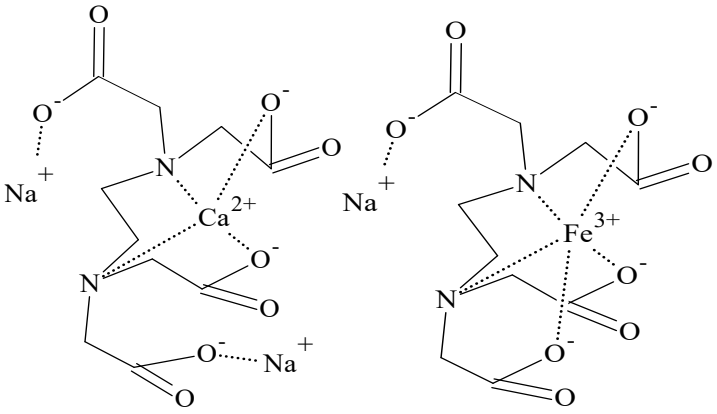
Σ 4 б (2+2)

2. а) *Что такое «хелаты», чем они отличаются от обычных комплексов*?

Хелаты – это особые клешневидные, а также внутрикомплексные или циклические комплексные соединения — металлорганические комплексные соединения ионов металлов с полидентатными органическими кислотами. Хелатный комплекс — это тип координационного соединения, в котором ион металла соединен с лигандом посредством множественных координационных связей (донор-акцептор), образуя кольцевую структуру. Эта уникальная связь увеличивает стабильность металлического комплекса по сравнению с простыми координационными комплексами, что имеет важное значение в различных химических реакциях и биологических процессах.

Хелатный эффект: чем больше число замков кольца (циклов) вокруг атома металла, тем стабильнее соединение.

б) Приведите структурные формулы ЭДТА, комплексонатов железа и кальция.



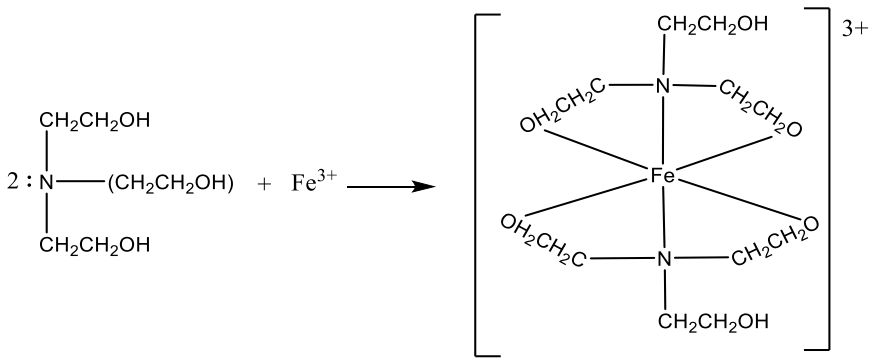
в) Опишите свойства образующихся комплексов (координационное число металла, дентантность лиганда, типы химических связей, количество циклов, заряд комплекса).

1) Для комплекса $[FeY]^-$: коорд.число Fe равно 5; дентантность диганда – 5; циклы - 4; заряд комплекса -1.

2) Для комплекса $[CaY]^{-2}$: коорд.число Ca равно 4; дентантность диганда – 4; циклы - 3; заряд комплекса -2.

Σ 4 б (1+1.5+1.5)

3. *а) Приведите реакцию маскирующего реагента — триэтаноламина – с ионами металла в данном титровании и структурную формулу образующегося комплекса.*



Триэтаноламин является тридентатным лигандом, поэтому он координируется с Fe через 1-азот и 2-ОН-группы в реакции депротонирования с образованием октаэдрического комплекса Fe^{3+}.

б) *Опишите свойства этих комплексов (координационное число металла, дентантность лиганда, типы химических связей, количество циклов, заряд комплекса).*

Для комплекса: коорд.число железа - 6; дентантность диганда – 3; циклы - 4; заряд комплекса - +3.

Σ 3 б (2+1)

4. а) Как кислотность среды (pH) влияет на прочность комплексонатов металлов и как это учитывается при комплексонометрическом титровании?

С ростом pH прочность комплексов растет, с понижением pH-наоборот.

Учет pH для титрования:

$$\beta'_{MeY} = \beta^{o}_{MeY} \cdot \alpha_y \cdot \alpha_{Me}; \qquad \beta'_{MeY} = \beta^{усл} > 10^8$$

$$\alpha_y = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot [H^+] + K_1 \cdot K_2 \cdot [H^+]^2 + K_1 \cdot [H^+]^3 + [H^+]^4}$$

$$\alpha_{Me} = \frac{1}{F(L)} = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_{1,2}[L]^2 + \beta_{1,3}[L]^3 + \ldots}$$

б) Рассчитайте значения $\beta^{усл.}$ для комплексонатов железа (pH≈2.0, $\alpha_Y = 3.7 \cdot 10^{-14}$) и кальция (pH=12, $\alpha_Y = 0.98$), если $\beta^0(FeY^-) = 1.7 \cdot 10^{24}$, $\beta^0(CaY^{2-}) = 3.7 \cdot 10^{10}$. Сделайте соответствующие выводы о возможности титрования ионов железа и кальция при данных значениях pH раствора.

1) $\beta^{усл}(FeY^-) = \beta^0(FeY^-) \cdot \alpha_Y = 1.7 \cdot 10^{24} \cdot 3.7 \cdot 10^{-14} = 6.29 \cdot 10^{10}$
2) $\beta^{усл}(CaY^{2-}) = \beta^0(FeY^-) \cdot \alpha_Y = 3.7 \cdot 10^{24} \cdot 0.98 = 3.63 \cdot 10^{10}$
3) $\beta^{усл}(FeY^-) = 6.29 \cdot 10^{10} > 10^8$
4) $\beta^{усл}(CaY^{2-}) = 3.63 \cdot 10^{10} > 10^8$

Так как $\beta^{усл}$ обеих комплексов, рассчитанная с учетом pH титруемого раствора, не меньше требуемого значения $\beta^{усл} > 10^8$, то оба катиона возможно оттитровать комплексонометрическим методом при заданных значениях pH раствора.

Σ 3 б (1+2)

5. а) *По каким количественным показателям подбирают металлиндикатор для комплексонометрического титрования и как их рассчитывают, приведите формулы?*

1) $\Delta pMe = \lg\beta'_{MeInd} \pm 1$ - интервал изменения окраски индикатора
2) $pMe_т = \lg\beta'_{MeInd}$ - показатель титрования индикатора

б) *Каким требованиям должны удовлетворять металл-индикаторы в комплексонометрии?*

1. Металл-индикаторы в выбранной области pH должны образовывать с ионами металлов достаточно устойчивые комплексы в соотношении металл:индикатор, равным 1:1: $\beta'_{MeInd} \geq 10^4$
2. Комплекс иона металла с индикатором должен быть кинетически лабильным и быстро разрушаться при действии ЭДТА, $\beta'_{MeY} \geq 10^2 \cdot \beta'_{MeInd}$.
3. Изменение окраски раствора в конечной точке титрования должно быть контрастным: желательно, чтобы интервал изменения окраски индикатора (ΔpMe) был узким.

Σ 2 (1+1) б

6. По результатам 1-го и 2-го титровании рассчитайте содержания Fe и Ca (m, грамм) в исходной задаче.

$$m_{Fe} = \frac{C_{ЭДТА} \cdot V_1^{ЭДТА} \cdot Мэ_{Fe} \cdot V_{M.K.}}{1000 \cdot V_{ал}^{пип}};$$

$$m_{Ca} = \frac{C_{ЭДТА} \cdot V_2^{ЭДТА} \cdot Мэ_{Fe} \cdot V_{M.K.}}{1000 \cdot V_{ал}^{пип}}$$

Σ 6 б (3+3)