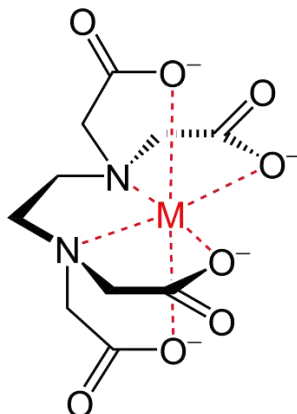


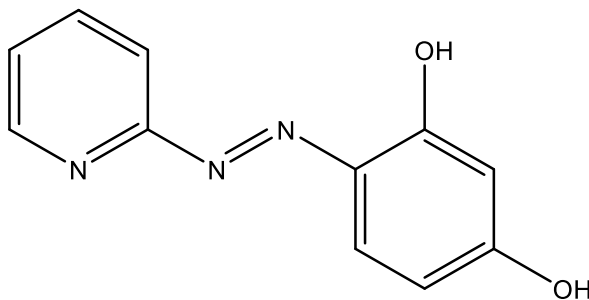
Решение (авторы: Филатова Е.А., Фурлетов А.А.)

1. Комплексоны металлов имеют следующее пространственное строение (M – металл; связи металла с атомами комплексона показаны пунктирными линиями):

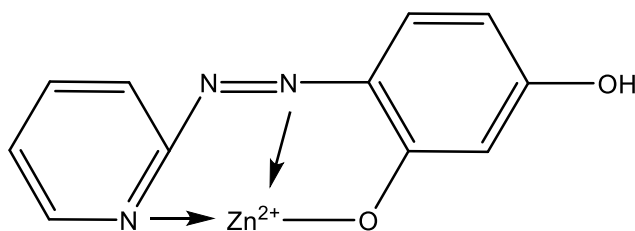


Координационный полиэдр зависит от координационного числа металла и строения комплексона и обычно имеет *псевдооктаэдрическое строение*.

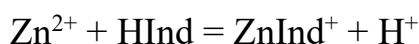
2. Структурная формула 4-(2-пиридилазо)резорцина (**HInd**, окраска 1):



Структурная формула комплексного соединения 4-(2-пиридилазо)резорцина с ионами цинка (**ZnInd⁺**, окраска 2):

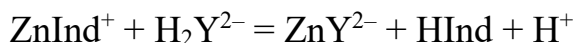


4-(2-пиридилазо)резорцин представляет собой органическое соединение, которое с ионами цинка образует окрашенное комплексное соединение:



В процессе титрования ионы цинка тратятся на реакцию с титрантом, но окраска раствора не изменяется, так как в системе присутствует окрашенный комплекс ZnInd⁺.

В точке эквивалентности происходит реакция

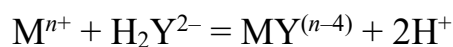


и окраска раствора меняется вследствие появления в нем несвязанного индикатора.

Требования, предъявляемые к металлоиндикаторам:

- 1) Металлоиндикаторы должны в выбранной области рН образовывать с ионами металлов достаточно устойчивые комплексные соединения с соотношением $M:Ind = 1:1$. Условные константы устойчивости $MInd$ должны быть меньше условных констант устойчивости комплексных соединений данных металлов с ЭДТА: $10 \leq \beta'(MY^{(n-4)}) / \beta'(MInd) \leq 10^4$. В свою очередь достаточно большие значения констант устойчивости $MInd$ позволяют использовать небольшие соотношения концентраций индикатора и металла $c(Ind)/c(M) < 0.01$, что соответствует уменьшению погрешности титрования.
- 2) Комплексное соединение иона металла с индикатором должно быть кинетически лабильным и быстро разрушаться при действии титранта.
- 3) Изменение окраски раствора в конечной точке титрования должно быть контрастным.

3. При образовании комплексонов металлов происходит уменьшение рН раствора вследствие протекания реакции



Для поддержания величины рН раствора на постоянном уровне, а следовательно, и условий проведения комплексонометрического титрования, используют кислотно-основные буферные растворы.

При выборе рН буферного раствора следует учитывать несколько факторов:

- 1) при уменьшении рН раствора происходит протонирование формы Y^{4-} (конкурирующая реакция), ответственной за образование комплексного соединения, в результате чего равновесие комплексообразования смещается влево;
- 2) при увеличении рН раствора многие металлы могут образовывать малорастворимые гидроксиды или растворимые в воде комплексные соединения (конкурирующие реакции), что приводит к уменьшению равновесной концентрации несвязанного металла и сдвигу равновесия комплексообразования влево;
- 3) при изменении рН раствора могут происходить процессы протонирования или депротонирования металлоиндикатора. Различные формы металлоиндикатора могут быть окрашены по-разному. рН раствора необходимо подбирать таким образом, чтобы переход окраски индикатора был как можно более контрастным.

4.



Возьмем аликвоту водного раствора $M\text{SO}_4$ объемом V мл. Поскольку молярные концентрации определяемого вещества и титранта равны по условию задания, на титрование этой аликвоты будет израсходовано V мл водного раствора ЭДТА. Следовательно, концентрация комплексного соединения MY^{2-} в точке эквивалентности равна $0.0100 \cdot V / (V + V) = 0.0100 \cdot 0.5 = 0.0050$ М.

Рассчитаем равновесную концентрацию M^{2+} в точке эквивалентности:

$$\begin{aligned} [M^{2+}] &= c(\text{H}_4\text{Y}) = \frac{[\text{Y}^{4-}]}{\alpha(\text{Y}^{4-})} \\ [\text{Y}^{4-}] &= \alpha(\text{Y}^{4-}) \cdot [M^{2+}] \\ \beta(\text{MY}^{2-}) &= \frac{[\text{MY}^{2-}]}{[M^{2+}] \cdot [\text{Y}^{4-}]} = \frac{[\text{MY}^{2-}]}{[M^{2+}] \cdot [M^{2+}] \cdot \alpha(\text{Y}^{4-})} = \frac{[\text{MY}^{2-}]}{\alpha(\text{Y}^{4-}) \cdot [M^{2+}]^2} \end{aligned}$$

Отсюда

$$\begin{aligned} [M^{2+}] &= \sqrt{\frac{[\text{MY}^{2-}]}{\beta(\text{MY}^{2-}) \cdot \alpha(\text{Y}^{4-})}} \\ [M^{2+}] &= \sqrt{\frac{0.0050}{1.32 \cdot 10^9 \cdot 0.052}} = 8.535 \cdot 10^{-6} \text{ М} \end{aligned}$$

Соотношение $[\text{MInd}]:[\text{Ind}]$ в точке эквивалентности может быть найдено, исходя из величины $\beta(\text{MInd})$, приведенной в условии задания:

$$\begin{aligned} \beta(\text{MInd}) &= \frac{[\text{MInd}]}{[M^{2+}] \cdot [\text{Ind}]} \\ \frac{[\text{MInd}]}{[\text{Ind}]} &= \beta(\text{MInd}) \cdot [M^{2+}] \\ \frac{[\text{MInd}]}{[\text{Ind}]} &= 5.0 \cdot 10^4 \cdot 8.535 \cdot 10^{-6} = 0.43 \end{aligned}$$

Система оценивания

Задание 1

Структурная формула комплексоната металла M	1 балл
Донорные атомы ЭДТА	1 балл
Координационный полиэдр металла M	1 балл

Задание 2

Структурная формула ПАР	1 балл
Структурная формула комплексного соединения Zn^{2+} с ПАР	1 балл
Принцип действия металлоиндикаторов	1 балл
Требования к металлоиндикаторам – 3 требования по 1 б	3 балла

Задание 3

Роль буферных растворов в комплексонометрии	1 балл
Выбор pH для титрования – 3 процесса по 1 б (если нет обоснования — по 0.5 б)	3 балла

Задание 4

Расчет $[MY^{2-}]$ в точке эквивалентности (не учтено разбавление раствора — 1 б)	2 балла
Расчет $[M^{2+}]$ в точке эквивалентности (если допущена арифметическая ошибка – 1.5 б)	3 балла
Расчет соотношения $[MInd]:[Ind]$	2 балла

Точность титрования оценивается, исходя из разницы (ΔV , мл) между величиной среднего объема титранта, который затратил участник на титрование, и ожидаемым значением, в соответствии с таблицей:

Стандартизация ЭДТА		Определение Zn^{2+}		Определение $Zn^{2+} + Cu^{2+}$	
ΔV , мл	Баллы	ΔV , мл	Баллы	ΔV , мл	Баллы
≤ 0.10	18	≤ 0.1	18	≤ 0.1	18
0.10 – 0.15	17	0.10 – 0.15	17	0.10 – 0.15	17
0.15 – 0.20	16	0.15 – 0.20	16	0.15 – 0.20	16
0.20 – 0.25	15	0.20 – 0.25	15	0.20 – 0.25	15
0.25 – 0.30	14	0.25 – 0.30	14	0.25 – 0.30	14
0.30 – 0.35	13	0.30 – 0.35	13	0.30 – 0.35	13
0.35 – 0.40	12	0.35 – 0.40	12	0.35 – 0.40	12
0.40 – 0.45	11	0.40 – 0.45	11	0.40 – 0.45	11
0.45 – 0.50	10	0.45 – 0.50	10	0.45 – 0.50	10
0.50 – 0.60	8	0.50 – 0.60	8	0.50 – 0.60	8
0.60 – 0.70	6	0.60 – 0.70	6	0.60 – 0.70	6
0.70 – 0.80	4	0.70 – 0.80	4	0.70 – 0.80	4
0.80 – 1.00	2	0.80 – 1.00	2	0.80 – 1.00	2
> 1.00	0	> 1.00	0	> 1.00	0

Правильность расчета массы меди и цинка

(оценивается, исходя из среднего объема титранта, полученного участником, безотносительно точности титрования) – 2 значения по 3 б

ИТОГО

80 баллов

В случае, если участнику понадобится дополнительное количество реактива или замена разбитой посуды, долив реактива или замена посуды производится со штрафом 4 балла.