

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ
ПО ХИМИИ**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОГО ЭТАПА**

федеральная территория «Сириус»
2026

Методические материалы для проведения заключительного этапа

ВсОШ по химии (экспериментальный тур)

Дмитриев Д.Н., Долженко В.Д., Ильин М.А., Романов А.С., Филатова Е.А.,
Фурлетов А.А.

Под редакцией председателя центральной
предметно-методической комиссии
Всероссийской олимпиады школьников по химии,
академика, вице-президента РАН,
профессора Химического факультета МГУ
имени М.В. Ломоносова
С.Н. Калмыкова

© Центральная предметно-методическая комиссия
Всероссийской олимпиады школьников по химии, 2026 г.

Содержание

9 класс.....	4
10 класс.....	11
11 класс.....	20

9 КЛАСС

В титриметрическом анализе количество химических веществ чаще всего определяют путем точного измерения объемов растворов двух веществ, вступающих между собой в определенную химическую реакцию. Методы титриметрического анализа можно классифицировать, например, по характеру химической реакции, лежащей в основе определения веществ. Используемые реакции относятся к различным типам — реакциям соединения ионов и реакциям окисления-восстановления. В соответствии с этим различают методы кислотно-основной, комплексометрической, окислительно-восстановительной (редокс) и осадительной титриметрии.

Точкой эквивалентности (или точкой стехиометричности) называют состояние системы, при котором количество добавленного титранта стехиометрически эквивалентно количеству определяемого вещества. Момент завершения титрования, называемый **конечной точкой титрования**, чаще всего экспериментально фиксируют по изменению окраски индикаторов или с помощью инструментальных методов анализа.

- А) Какие требования предъявляют к химическим реакциям, используемым в прямом титриметрическом анализе? Приведите не менее четырех требований.
- Б) 0.1000 М раствор метиламина CH_3NH_2 ($pK_b = 3.34$) титруют 0.2000 М раствором соляной кислоты. Какой из следующих кислотно-основных индикаторов следует выбрать для данного титрования: метиловый фиолетовый (интервал перехода окраски $\Delta pH = 0.2 \div 3.2$), метиловый красный (интервал перехода окраски $\Delta pH = 4.4 \div 6.2$), фенолфталеин (интервал перехода окраски $\Delta pH = 8.2 \div 9.8$) или тропеолин 0 (интервал перехода окраски $\Delta pH = 11.1 \div 12.7$)? Обоснуйте свой выбор.
- В) Аргентометрия представляет собой метод титриметрического анализа, основанный на использовании раствора нитрата серебра(I) для определения содержания галогенидов (кроме фторидов), цианидов и тиоцианатов в растворе. Предложите индикатор для аргентометрического титрования (укажите название и химическую формулу) и объясните принцип его действия.
- Г) Объясните, почему декагидрат тетрабората натрия можно использовать для установления точной концентрации (**стандартизации**) растворов как сильных кислот, так и сильных оснований? Напишите уравнения соответствующих химических реакций.

Экспериментальное задание:

В ходе выполнения данной экспериментальной работы Вам предстоит познакомиться с титриметрическими методами анализа на примере метода иодометрии. Следуя приведенным ниже методикам, установите точную молярную концентрацию раствора тиосульфата натрия и рассчитайте массу ионов железа(III) и меди(II) в выданном Вам анализируемом растворе.

Необходимые реактивы и лабораторное оборудование:

- дихромат калия $K_2Cr_2O_7$, твердое вещество
- иодид калия KI, 5 %-ный и 20 %-ный растворы
- крахмал, свежеприготовленный 1 %-ный раствор
- пиррофосфат натрия $Na_4P_2O_7$, 5 %-ный раствор
- серная кислота H_2SO_4 , 1 М раствор
- соляная кислота HCl, 1 М раствор
- тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$, раствор
- бюретка прямая с оливой (25 мл) – 1 шт.
- воронка стеклянная для заполнения бюретки (\varnothing 36 мм) – 1 шт.
- воронка стеклянная для сыпучих веществ (\varnothing 100 мм) – 1 шт.
- груша резиновая – 1 шт.
- капельница Страшейна (60 мл) с раствором индикатора – 1 шт.
- колба коническая для титрования (100 мл) – 2 шт.
- колба коническая для титрования (250 мл) – 2 шт.
- мерная колба (100.0 мл) с пробкой – 1 шт.
- мерная колба (200.0 мл) с пробкой – 1 шт.
- мерный цилиндр (10 мл) – 5 шт.
- мерный цилиндр (100 мл) – 1 шт.
- пипетка Мора (10.00 мл) – 1 шт.
- промывалка пластиковая (500 мл) с дистиллированной водой – 1 шт.
- стакан стеклянный (50 мл) – 2 шт.
- стаканчик стеклянный с навеской $K_2Cr_2O_7$ – 1 шт.
- стакан фарфоровый для слива – 1 шт.
- часовое стекло (\varnothing 80 мм) – 2 шт.
- штатив для титрования – 1 шт.

Методика эксперимента:

1. *Приготовление стандартного раствора дихромата калия.* Выданную навеску дихромата калия в стеклянном стаканчике растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды и переносят в мерную колбу объемом 200.0 мл, при необходимости используя стеклянную воронку. Несколько раз ополаскивают стеклянный стаканчик дистиллированной водой и переносят таким образом в мерную колбу оставшиеся частицы вещества. Разбавляют раствор в колбе до метки дистиллированной водой, закрывают пробкой и тщательно перемешивают, многократно переворачивая мерную колбу. Рассчитывают молярную концентрацию приготовленного раствора дихромата калия. Результат расчета молярной концентрации раствора дихромата калия записывают с точностью до четырех значащих цифр.

2. *Стандартизация раствора тиосульфата натрия.* Перед заполнением бюретку необходимо промыть дистиллированной водой, а затем 2–3 раза небольшими порциями раствора $Na_2S_2O_3$, пропуская его

через оливу для удаления остатков воды и воздуха. После этого бюретку заполняют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ выше нулевой отметки с помощью воронки и, слегка ослабляя зажим на оливе, заполняют нижнюю часть бюретки и капилляр, устраняя пузырьки воздуха. В коническую колбу для титрования объемом 250 мл вносят мерным цилиндром 10 мл 1 М раствора H_2SO_4 , 10 мл 5 %-ного раствора KI и добавляют пипеткой Мора 10.00 мл приготовленного ранее раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Оставляют колбу на 5 мин в темном месте, прикрыв ее сверху часовым стеклом. Затем в колбу добавляют мерным цилиндром 100 мл дистиллированной воды и быстро титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до появления бледно-желтой окраски раствора. Добавляют 1–2 мл 1 %-ного раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски раствора. Объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, затраченный на титрование, измеряют по бюретке с точностью до 0.10 мл. Бюретку заполняют до нулевой отметки и повторяют титрование до получения трех результатов, попарно отличающихся не более чем на 0.10 мл.

3. Приготовление анализируемого раствора. Анализируемый раствор, содержащий растворимые в воде соли железа(III) и меди(II), в мерной колбе объемом 100.0 мл разбавляют до метки дистиллированной водой, закрывают пробкой и тщательно перемешивают, многократно переворачивая мерную колбу.

4. Определение железа(III) и меди(II). Для количественного определения ионов железа(III) и меди(II) в анализируемом растворе используют приведенные ниже методики (**методика «А»** и **методика «Б»**).

Методика «А». Аликвотную часть анализируемого раствора объемом 10.00 мл пипеткой Мора переносят в коническую колбу для титрования емкостью 100 мл, добавляют мерным цилиндром 2 мл 1 М раствора HCl и 10 мл 20 %-ного раствора KI . Оставляют колбу на 5 мин в темном месте, прикрыв ее сверху часовым стеклом, после чего быстро титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до появления бледно-желтой окраски суспензии. Добавляют в реакционную смесь несколько капель 1 %-ного раствора крахмала и продолжают титрование до тех пор, пока суспензия не станет белой. Объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, затраченный на титрование, измеряют по бюретке с точностью до 0.10 мл. Бюретку заполняют до нулевой отметки и повторяют титрование до получения трех результатов, попарно отличающихся не более чем на 0.10 мл. Эти результаты усредняют и используют для дальнейших расчетов.

Методика «Б». Аликвотную часть анализируемого раствора объемом 10.00 мл пипеткой Мора переносят в коническую колбу для титрования емкостью 100 мл, добавляют мерным цилиндром 10 мл 5 %-ного раствора $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 7 мл 1 М раствора HCl и 10 мл 20 %-ного раствора KI . Оставляют колбу на 5 мин в темном месте, прикрыв ее сверху часовым стеклом, после чего быстро титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до появления бледно-желтой окраски суспензии. Добавляют в реакционную смесь несколько капель 1 %-ного раствора крахмала и продолжают титрование до тех пор, пока суспензия не станет белой. Объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, затраченный на титрование, измеряют по бюретке с точностью до 0.10 мл. Бюретку заполняют до нулевой отметки и повторяют титрование до получения трех результатов, попарно отличающихся не более чем на 0.10 мл. Эти результаты усредняют и используют для дальнейших расчетов.

РЕШЕНИЕ

(авторы Дмитриев Д.Н., Филатова Е.А., Фурлетов А.А.)

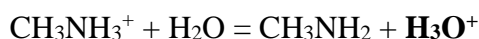
А) К химическим реакциям, используемым в прямом титриметрическом анализе, предъявляются следующие требования:

- строгая стехиометричность химической реакции (точное количественное соотношение между реагентами и продуктами, соответствующее коэффициентам в уравнении реакции);
- высокая скорость химической реакции (большое значение константы скорости);
- количественное протекание химической реакции (большое значение константы равновесия);
- возможность фиксирования конечной точки титрования (наличие подходящего индикатора или инструментального метода, позволяющего отслеживать ход протекания химической реакции).

Б) При титровании метиламина раствором соляной кислоты протекает реакция нейтрализации:



Образующийся хлорид метиламмония $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ представляет собой соль, образованную слабым основанием и сильной кислотой. Такие соли подвергаются гидролизу по катиону:

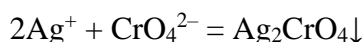
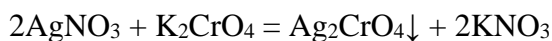


Вследствие гидролиза в растворе появляются ионы H_3O^+ , поэтому в точке эквивалентности среда имеет кислый характер ($\text{pH} < 7$). Поскольку для катиона метиламмония CH_3NH_3^+

$$\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{NH}_3^+) = 14 - \text{p}K_b(\text{CH}_3\text{NH}_2) = 14 - 3.34 = 10.66,$$

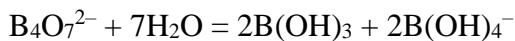
можно сделать вывод, что CH_3NH_3^+ является **слабой** кислотой, а значит, значение pH в точке эквивалентности будет находиться примерно в диапазоне 5–6. Следовательно, для данного титрования следует выбрать **метиловый красный**, так как его интервал перехода окраски ($\Delta\text{pH} = 4.4 \div 6.2$) приходится на область скачка pH вблизи точки эквивалентности.

В) Аргентометрия представляет собой метод титриметрического анализа, основанный на использовании раствора нитрата серебра(I) AgNO_3 для определения содержания галогенидов (кроме фторидов), цианидов и тиоцианатов в растворе. Примером удобного индикатора для проведения аргентометрического титрования указанных выше ионов является хромат калия K_2CrO_4 . Принцип действия этого индикатора заключается в следующем. Пока в растворе присутствуют определяемые анионы X^- ($\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{CN}^-, \text{SCN}^-$), ионы Ag^+ преимущественно образуют с ними малорастворимые соли состава AgX , поскольку произведения растворимости этих солей значительно меньше, чем произведение растворимости Ag_2CrO_4 . После полного осаждения определяемых ионов следующая добавленная порция раствора AgNO_3 прореагирует с индикатором:



Образуется кирпично-красный осадок хромата серебра(I) Ag_2CrO_4 , что служит визуальным признаком достижения конечной точки титрования.

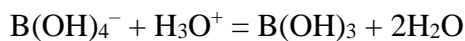
Г) Декагидрат тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ при растворении в дистиллированной воде вступает в протолитическую реакцию:



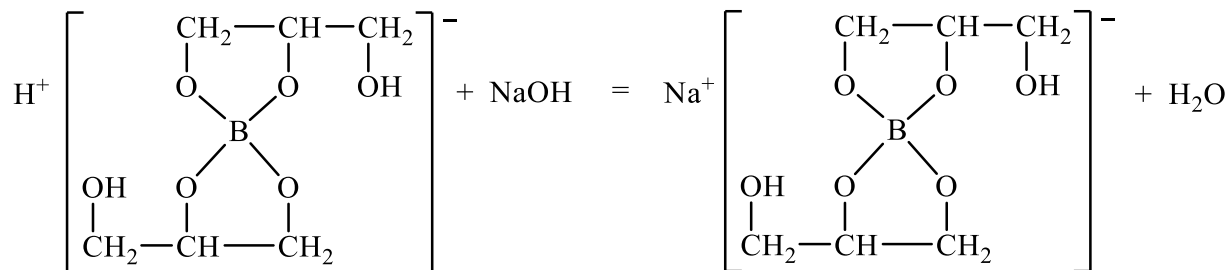
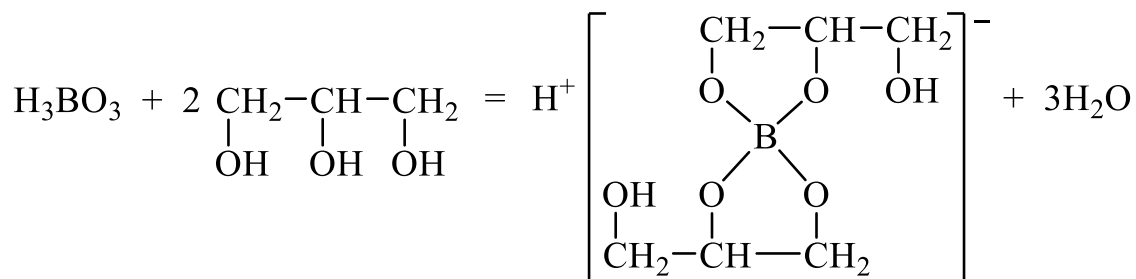
В полученном растворе образуются эквимольные количества слабой кислоты $\text{B}(\text{OH})_3$ и сопряженного слабого основания $\text{B}(\text{OH})_4^-$. Поэтому раствор тетрабората натрия можно использовать для стандартизации как растворов сильных кислот, так и растворов сильных оснований, то есть в качестве универсального стандартного вещества в кислотно-основном титровании.

При стандартизации растворов сильных оснований по тетраборату натрия следует учитывать, что ортоборная кислота $\text{B}(\text{OH})_3$ обладает очень низкой константой диссоциации ($K_a = 7.1 \cdot 10^{-10}$ при комнатной температуре и атмосферном давлении). Из-за этого реакция стандартизации не будет являться количественной в условиях прямого титрования, поэтому при стандартизации растворов сильных оснований по тетраборату натрия применяют метод **заместительного** титрования.

Стандартизация растворов сильных кислот протекает в соответствии с уравнением:



Стандартизация растворов сильных оснований протекает в соответствии с уравнениями (заместительное титрование):



Экспериментальное задание:

1) Молярную концентрацию раствора $K_2Cr_2O_7$ можно рассчитать по формуле:

$$c(K_2Cr_2O_7), M = \frac{m(K_2Cr_2O_7)}{294.185 \cdot 0.2000}$$

где $m(K_2Cr_2O_7)$ — точная масса навески дихромата калия (г).

2) Молярную концентрацию раствора $Na_2S_2O_3$ можно рассчитать по формуле:

$$c(Na_2S_2O_3), M = \frac{60 \cdot c(K_2Cr_2O_7)}{\bar{V}(Na_2S_2O_3)}$$

где $c(K_2Cr_2O_7)$ — молярная концентрация раствора дихромата калия (моль/л), $\bar{V}(Na_2S_2O_3)$ — средний объем раствора тиосульфата натрия, затраченный на титрование аликвоты раствора дихромата калия (мл).

3) Массу ионов железа(III) в анализируемом растворе можно рассчитать по формуле:

$$m(Fe^{3+}), г = \frac{c(Na_2S_2O_3) \cdot (\bar{V}_A(Na_2S_2O_3) - \bar{V}_B(Na_2S_2O_3)) \cdot 55.845 \cdot 100.0}{1000 \cdot 10.00}$$

где $c(Na_2S_2O_3)$ — молярная концентрация раствора тиосульфата натрия (моль/л), $\bar{V}_A(Na_2S_2O_3)$ и $\bar{V}_B(Na_2S_2O_3)$ — средние объемы раствора тиосульфата натрия, затраченные на титрование аликвоты анализируемого раствора по методике «А» и по методике «Б» соответственно (мл).

4) Массу ионов меди(II) в анализируемом растворе можно рассчитать по формуле:

$$m(Cu^{2+}), г = \frac{c(Na_2S_2O_3) \cdot \bar{V}_B(Na_2S_2O_3) \cdot 63.546 \cdot 100.0}{1000 \cdot 10.00}$$

где $c(Na_2S_2O_3)$ — молярная концентрация раствора тиосульфата натрия (моль/л), $\bar{V}_B(Na_2S_2O_3)$ — средний объем раствора тиосульфата натрия, затраченный на титрование аликвоты анализируемого раствора по методике «Б» (мл).

Система оценивания:

А) Требования к реакциям в прямом титриметрическом анализе	1 б. × 4 = 4 балла
Б) Выбор метилового красного в качестве индикатора	2 балла
Обоснование выбора индикатора (оценка среды или рН в точке эквивалентности)	4 балла
В) Химическая формула индикатора	1 балл
Название индикатора	1 балл
Принцип действия индикатора	3 балла
Г) Уравнение протолитической реакции	3 балла
Стандартизация растворов сильных кислот (уравнение реакции)	2 балла
Стандартизация растворов сильных оснований (уравнения реакций)	1.5 б. × 2 = 3 балла

Точность всех титрований оценивается, исходя из разницы (ΔV , мл) между величиной среднего объема раствора тиосульфата натрия, который участник затратил на титрование аликвоты разбавленного до метки раствора **дихромата калия**, аликвоты анализируемого раствора **по методике «А» и методике «Б»**, и ожидаемыми значениями, в соответствии с таблицей:

Стандартизация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$		Определение $\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^{2+}$		Определение Cu^{2+}	
ΔV , мл	Баллы	ΔV , мл	Баллы	ΔV , мл	Баллы
≤ 0.20	15	≤ 0.20	15	≤ 0.20	15
0.20 – 0.30	12	0.20 – 0.30	12	0.20 – 0.30	12
0.30 – 0.40	9	0.30 – 0.40	9	0.30 – 0.40	9
0.40 – 0.50	6	0.40 – 0.50	6	0.40 – 0.50	6
0.50 – 0.60	3	0.50 – 0.60	3	0.50 – 0.60	3
> 0.60	0	> 0.60	0	> 0.60	0

Правильность расчета молярной концентрации раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, а также массы ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} в анализируемом растворе оценивается, исходя из среднего объема титранта, полученного участником, **безотносительно точности титрования** 4 б. \times 3 = 12 баллов

Повторная выдача навески дихромата калия – 5 баллов (за каждый случай)

Повторная выдача анализируемого раствора – 5 баллов (за каждый случай)

Повторная выдача раствора тиосульфата натрия – 5 баллов (за каждый случай)

Порча лабораторной посуды или оборудования – 5 баллов (за каждый случай)

Всего **80 баллов**

10 КЛАСС

Дорогие десятиклассники!

В этом году исполняется 160 лет со дня рождения знаменитого химика Альфреда Вернера, основоположника современной теории комплексных (координационных) соединений, впоследствии ставшего Нобелевским лауреатом. Многие положения этой теории были высказаны Вернером при исследовании соединений кобальта.

Сегодня Вам предстоит решить экспериментальную задачу, связанную с *октаэдрическими* амминокомплексами кобальта(III) состава " $\text{CoCl}_3 \cdot x\text{NH}_3$ " ($x \geq 4$), где молекулы NH_3 входят *только во внутреннюю сферу*. Таких соединений – всего четыре, обозначим их А – Г.

Известно, что молярная электропроводность растворов соединений А–Г (с одинаковой молярной концентрацией) изменяется в следующем порядке:

$$\mathbf{A} > \mathbf{B} > \mathbf{B} \approx \mathbf{Г}.$$

1) Приведите координационные формулы соединений А и Б (в которых необходимо указать внутреннюю сферу в [квадратных скобках], а также все внешнесферные ионы).

2) Напишите уравнение реакции диссоциации, происходящей при растворении соединения А в воде:

Методы получения соединений А и Б очень похожи.

Соединение Б получают при взаимодействии раствора CoCl_2 с избытком концентрированного водного раствора аммиака в присутствии NH_4Cl , постепенно добавляя избыток пероксида водорода.

3) Напишите уравнение реакции получения соединения Б по описанному выше методу.

Соединение А получают практически также, как и Б, только в синтезе используют немного больше раствора аммиака и *активированный уголь*.

4) Какова роль *активированного угля* в реакции получения соединения А?

Напомним, молярная электропроводность соединений В и Г в водном растворе примерно одинаковая.

5) Приведите *структурные формулы* комплексных частиц, входящих в состав соединений В и Г.

Для определения состава предложенного Вам образца амминокомплекса кобальта(III) " $\text{CoCl}_3 \cdot x\text{NH}_3$ " ($x \geq 4$) его точную навеску предварительно прокипятили с небольшим избытком 6 М раствора NaOH и отфильтровали образовавшийся осадок.

6) Напишите уравнение предварительно проведенной реакции пробоподготовки.



Полученный фильтрат полностью собрали, аккуратно нейтрализовали разбавленной азотной кислотой до $\text{pH} \sim 7$ и выдали Вам для анализа в мерной колбе.

Для количественного определения содержания хлорид-ионов в выданном фильтрате сегодня Вы будете использовать аргентометрическое титрование по Мору.

Карл Мор – химик-аналитик, который значительно усовершенствовал технику титрования, сконструировал многое ныне используемое нами лабораторное оборудование (бюретку, зажим, пипетку). Примечательно, что в этом году у Мора также Юбилейная дата – 220 лет со дня его рождения!



Вам приведены портреты двух этих знаменитых Юбиляров.

- 7) Скажите, кто из них изображен слева, а кто – справа (Альфред Вернер или Карл Мор)?



По методу Мора количественное определение хлорид-ионов в растворе проводят титрованием нитратом серебра в присутствии хромата калия в качестве "индикатора". В начале титрования осаждаются *только хлорид-ионы [реакция а]* – при этом суспензия в колбе имеет лимонно-желтую окраску. Затем, *после полного осаждения хлорид-ионов* и дальнейшего добавления *небольшого избытка ионов Ag^+* , цвет суспензии в колбе меняется на желтовато-бежевую *[реакция б]*, что и является конечной точкой титрования.

8) Напишите уравнения двух упомянутых реакций, лежащих в основе аргентометрического определения хлорид-ионов в присутствии хромат-ионов в качестве "индикатора".

9) По результатам титрования Вы определите массу хлорид-ионов в выданной Вам пробе (" $m(Cl^-)$ в пробе"). Зная массу (" $m(KC)$ навески") исходного анализируемого комплексного соединения " $CoCl_2 \cdot xNH_3$ ", приведите формулу, руководствуясь которой можно рассчитать значение " x ".

(оценивается только полностью правильно выведенная формула!)

Уважаемые участники!

Сегодня Вам предстоит провести аргентометрическое титрование.

Серебро является драгоценным металлом, оборот которого строго контролируется!

Все "оттитрованные" растворы и растворы в "сливных стаканах" нельзя выливать в раковину,

их необходимо собирать в специальную емкость с надписью «Слив серебра»!

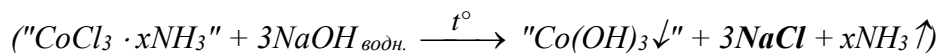
Экспериментальное задание

При проведении аргентометрического титрования Вам необходимо решить перечисленные ниже задачи.

1. Определить молярную концентрацию раствора $AgNO_3$ с точностью до четырех значащих цифр*.

2. Определить массу хлорид-ионов (в граммах с точностью до четырех значащих цифр) в выданной

Вам в мерной колбе пробе фильтрата, полученной после предварительной пробоподготовки.



Все реактивы и оборудование выдаются только однократно!

При повторной выдаче любого реактива или посуды Вы потеряете по 5 баллов!

* Значащие цифры – это все цифры числа, начиная с первой ненулевой слева и заканчивая последней записанной справа (включая нули между ними и нули в конце, если они указывают на точность измерения). Они определяют точность числового значения.

Реактивы и лабораторная посуда

- ~0,02 М раствор AgNO_3 (~200 мл; в банке с герметичной крышкой);
- раствор NaCl с точно указанной концентрацией (~200 мл; в банке с герметичной крышкой);
- ~0,05 М раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (~400 мл; одна промывалка на 4 чел.; находится около раковины)
(выдача дополнительного количества этого реактива не учитывается у участников);
- банка-капельница с ~5 %-м раствором (~100 мл) "индикатора" (K_2CrO_4);
- мерная колба (250,0 мл) с пробкой (с выданной Вам пробой фильтрата);
- бюретка (25,00 мл);
- воронка стеклянная для бюретки;
- пипетка Мора (20,00 мл);
- груша для пипетки Мора;
- стакан для слива (500-600 мл);
- стакан для отбора проб (50 мл; 2 шт.);
- промывалка с дистиллированной водой;
- колба коническая для титрования (~250 мл) – 3 шт.

Определение точной молярной концентрации раствора нитрата серебра

(стандартизация ~0,02 М раствора AgNO_3)

Предоставленная Вам бюретка изначально заполнена дистиллированной водой. Перед началом титрования ее необходимо подготовить – "выпустите из носика воздух", не допуская слива воды из шланга с носиком; дважды промойте ее раствором нитрата серебра; установите уровень мениска раствора на нулевой отметке (не забыв заранее убрать воронку из бюретки).

В колбу для титрования с помощью пипетки Мора отберите аликвоту 20,00 мл стандартного раствора хлорида натрия (его точная концентрация указана на банке) и добавьте 10 капель ~5 %-го раствора хромата калия. *Медленно, при постоянном перемешивании*, титруйте раствор в колбе раствором нитрата серебра из бюретки до устойчивого изменения окраски суспензии из лимонно-желтой (в начале титрования) до желтовато-бежевой (конечная точка титрования).

Не допускайте красновато-коричневой окраски суспензии ("перетитрованный" раствор)!



начало
титрования
(лимонно-желтая
суспензия)



окончание
титрования
(желтовато-бежевая
суспензия)



"перетитрованный"
раствор
(красновато-коричневая
суспензия)

Рекомендуем Вам одну из колб с полученной суспензией *желтовато-бежевого цвета* (конечная точка титрования) оставить в качестве "свидетеля".

Во время титрования хлорид серебра частично осаждается тонким слоем на стенках колбы. После титрования содержимое колбы вылейте в емкость с надписью "Слив серебра". Колбу дважды сполосните водопроводной водой, а после – все ее стенки сполосните небольшим количеством (15-20 мл) раствора тиосульфата натрия. Затем колбу вновь промойте водопроводной водой, а после дважды ополосните дистиллированной водой. Все "промывные воды" выливают в раковину.

Проведите четыре титрования по определению точной концентрации AgNO_3 . Результаты титрования запишите в приведенную ниже таблицу.

№ титрования	$V_1 (\text{AgNO}_3)$, мл (объем измерен с точностью не менее 0,05 мл)
1	
2	
3	
4	

Руководствуясь сходящимися результатами титрования (объемы не должны отличаться более чем на 0,10 мл) рассчитайте среднее значение объема $V_{1 \text{ средн.}} (\text{AgNO}_3)$ и концентрации раствора AgNO_3 с точностью до четырех значащих цифр.

Определение содержания хлорид-ионов в пробе фильтрата

В мерной колбе (250,0 мл) Вам предоставлен количественно собранный фильтрат, полученный после предварительной пробоподготовки исходного комплексного соединения состава " $\text{CoCl}_3 \cdot x\text{NH}_3$ ". Этот фильтрат имеет практически нейтральную реакцию среды, поэтому для определения содержания хлорид-ионов можно использовать метод аргентометрического титрования по Мору.

Выданную Вам в мерной колбе пробу доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают раствор, аккуратно переворачивая колбу 10-12 раз, придерживая при этом пробку.

В колбу для титрования с помощью пипетки Мора отберите аликвоту 20,00 мл приготовленного раствора в мерной колбе и добавьте 10 капель ~5 %-го раствора хромата калия. *Медленно, при постоянном перемешивании*, титруйте раствор в колбе раствором нитрата серебра из бюретки до устойчивого изменения окраски суспензии из лимонно-желтой (в начале титрования) до желтовато-бежевой (конечная точка титрования).



начало титрования
(лимонно-желтая суспензия)



окончание титрования
(желтовато-бежевая суспензия)



"перетитрованный" раствор
(красновато-коричневая суспензия)

Рекомендуем Вам одну из колб с полученной суспензией *желтовато-бежевого цвета* (конечная точка титрования) оставить в качестве "свидетеля".

Во время титрования хлорид серебра частично осаждается тонким слоем на стенках колбы. После титрования содержимое колбы вылейте в емкость с надписью "Слив серебра". Колбу дважды сполосните водопроводной водой, а после – все ее стенки сполосните небольшим количеством (15-20 мл) раствора тиосульфата натрия. Затем колбу вновь промойте водопроводной водой, а после дважды ополосните дистиллированной водой. Все "промывные воды" выливают в раковину.

Проведите четыре титрования по определению хлорид-ионов. Результаты титрования запишите в приведенную ниже таблицу.

№ титрования	V_2 ($AgNO_3$), мл (объем измерен с точностью не менее 0,05 мл)
1	
2	
3	
4	

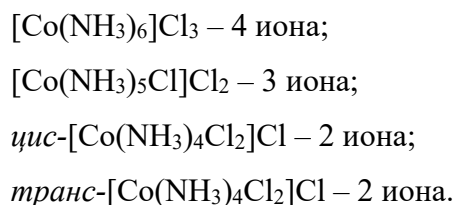
Руководствуясь сходящимися результатами титрования (объемы не должны отличаться более чем на 0,10 мл) рассчитайте среднее значение объема $V_{2\text{ средн.}} (AgNO_3)$ и массу хлорид-ионов в выданной пробе с точностью до четырех значащих цифр.

Молярная масса хлора равна 35,453 г/моль.

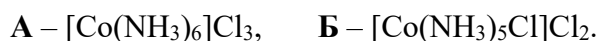
РЕШЕНИЕ

(авторы Романов А.С., Ильин М.А.)

1) Молярная электропроводность водных растворов соединений зависит от степени их диссоциации. Комплексные соединения, содержащие внешнесферные ионы, практически полностью диссоциируют в водном растворе. Запишем возможные координационные формулы для соединений состава " $\text{CoCl}_3 \cdot x\text{NH}_3$ " ($x \geq 4$) и укажем количество образующихся ионов при их диссоциации:



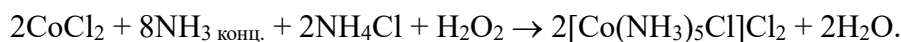
Таким образом, учитывая изменение молярных электропроводностей соединений **A** – **Г** ($\mathbf{A} > \mathbf{B} > \mathbf{B} \approx \mathbf{Г}$), можно сделать вывод:



2) Уравнение реакции диссоциации, происходящей при растворении соединения **A** в воде:

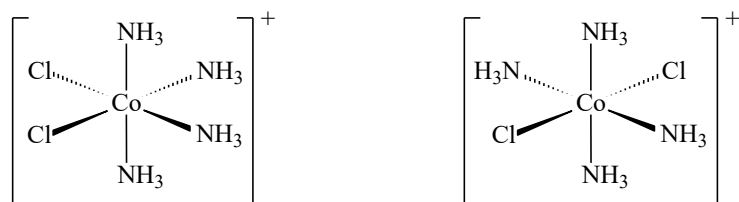


3) Уравнение реакции получения соединения **B** при взаимодействии раствора CoCl_2 с избытком концентрированного водного раствора аммиака в присутствии NH_4Cl , постепенно добавляя избыток пероксида водорода:

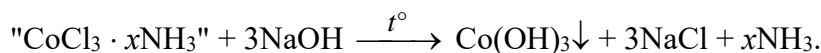


4) Получение гексаамминокомплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ проводят в присутствии активированного угля, выполняющего роль *катализатора*.

5) Молярная электропроводность соединений **B** и **Г** в водном растворе примерно одинаковая, поскольку они являются геометрическими изомерами (*цис*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ и *транс*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$) и диссоциируют с образованием одинакового числа ионов. Структурные формулы комплексных частиц, входящих в состав соединений **B** и **Г**:



6) Уравнение реакции разрушения аминокомплексов состава " $\text{CoCl}_3 \cdot x\text{NH}_3$ " ($x \geq 4$) при кипячении с раствором щелочи (предварительно проведенная пробоподготовка):



7) На портрете слева изображен Карл Мор, а справа – Альфред Вернер.



8) Уравнения реакций, лежащих в основе аргентометрического определения хлорид-ионов в присутствии хромат-ионов в качестве "индикатора":



9) Выведем формулу, руководствуясь которой можно рассчитать значение "x", связывающую массу хлорид-ионов в выданной пробе (" $m(\text{Cl}^-)$ в пробе") и массу навески (" $m(\text{КС})$ навески") исходного комплексного соединения " $\text{CoCl}_3 \cdot x\text{NH}_3$ ".

$$\omega(\text{Cl}) = \frac{m(\text{Cl}^-)_{\text{в пробе}}}{m(\text{КС})_{\text{навески}}} = \frac{3M_r(\text{Cl})}{M_r(\text{CoCl}_3) + M_r(\text{NH}_3) \cdot x}$$

$$\omega(\text{Cl}) \cdot M_r(\text{CoCl}_3) + \omega(\text{Cl}) \cdot M_r(\text{NH}_3) \cdot x = 3M_r(\text{Cl})$$

$$x = \frac{3M_r(\text{Cl}) - \omega(\text{Cl}) \cdot M_r(\text{CoCl}_3)}{\omega(\text{Cl}) \cdot M_r(\text{NH}_3)}$$

Откуда
$$x = \frac{3M_r(\text{Cl})}{M_r(\text{NH}_3)} \cdot \frac{m(\text{КС})_{\text{навески}}}{m(\text{Cl}^-)_{\text{в пробе}}} - \frac{M_r(\text{CoCl}_3)}{M_r(\text{NH}_3)}$$
.

Формула для расчета концентрации нитрата серебра по результатам титрования

По сходящимся результатам титрования (объемы которых отличаются не более чем на 0,10 мл) рассчитывают (с точностью до четырех значащих цифр) среднее значение объема $V_{1 \text{ средн.}}(\text{AgNO}_3)$. Среднюю концентрацию нитрата серебра (с точностью до четырех значащих цифр) рассчитывают по следующей формуле:

$$C_{\text{средн.}}(\text{AgNO}_3) = \frac{0,02000 \cdot 20,00}{V_{1 \text{ средн.}}(\text{AgNO}_3)}$$

Формула для расчета массы хлорид-ионов в выданной пробе по результатам титрования

По сходящимся результатам титрования (объемы которых отличаются не более чем на 0,10 мл) рассчитывают (с точностью до четырех значащих цифр) среднее значение объема $V_{2 \text{ средн.}}(\text{AgNO}_3)$. Массу хлорид-ионов в выданной пробе (с точностью до четырех значащих цифр) рассчитывают по приведенной ниже формуле:

$$m(\text{Cl}^-)_{\text{в пробе}} = \frac{C_{\text{средн.}}(\text{AgNO}_3) \cdot V_{2 \text{ средн.}}(\text{AgNO}_3) \cdot 250,0 \cdot 35,453}{20,00}$$

СИСТЕМА ОЦЕНИВАНИЯ

- 1) Координационные формулы **A** и **Б** 2 б. × 2 = 4 балла
- 2) Уравнение реакции диссоциации **A** 2 балла
- 3) Уравнение реакции получения **Б** 2 балла
(если расставлены неверные коэффициенты, -1 балл)
- 4) Роль активированного угля при получении **A** 2 балла
- 5) Структурные формулы комплексных частиц, входящих в состав **B** и **Г** 2 б. × 2 = 4 балла
- 6) Уравнение реакции при пробоподготовке 2 балла
(если расставлены неверные коэффициенты, -1 балл)
- 7) Верное соотнесение портретов ученых 2 б. × 2 = 4 балла
- 8) Уравнения реакций **a** и **б** 2 б. × 2 = 4 балла
(если записаны уравнения реакций в "смешанной ионно-молекулярной форме", 0 баллов)
- 9) Верная формула для расчета **x** 2 балла

Верный расчет $C_{\text{средн.}}(\text{AgNO}_3)$ (Прав.-1) 2 балла
(безотносительно точности титрования)
если допущена арифметическая ошибка, -0,5 балла

Точность определения $V_{1 \text{ средн.}}(\text{AgNO}_3)$ (Точн.-1) макс. 20 баллов

Точность титрования при стандартизации раствора AgNO_3 оценивается, исходя из разницы объемов $\Delta V_1 = V_{\text{ожидаемый}}(\text{AgNO}_3) - V_{1 \text{ средн.}}(\text{AgNO}_3)$.

Для расчета набранных участником баллов за этот пункт сначала вычисляют относительную погрешность (S_{r1}) в % с точностью до четырех значащих цифр:

$$S_{r1} = \frac{|\Delta V_1|}{V_{\text{ожидаемый}}} \cdot 100 \%$$

Для определения баллов за этот пункт используют один из приведенных ниже алгоритмов, в зависимости от полученного значения S_{r1} :

- если значение S_{r1} **менее (или равно) 1 %**, выставляют 20 баллов;
- если значение S_{r1} **более 1 %, но меньше 5 %**, баллы определяют по следующей формуле:

$$\text{Баллы} = \frac{5 - S_{r1}}{4} \cdot 20 \quad (\text{полученные баллы округляют до десятых долей});$$

- если значение S_{r1} **более (или равно) 5 %**, выставляют 0 баллов.

Верный расчет $m(\text{Cl}^-)$ в пробе (Прав.-2) 4 балла
(безотносительно точности титрования)

если допущена арифметическая ошибка, -0,5 балла;

если масса найдена не в пробе (250,0 мл), а в аликвоте (20,00 мл), -2 балла.

Точность определения $V_{2 \text{ средн.}}(\text{AgNO}_3)$ (Точн.-2) макс. 28 балла

Точность титрования выданной пробы оценивается, исходя из разницы объемов $\Delta V_2 = V_{\text{ожидаемый}}(\text{AgNO}_3) - V_{2 \text{ средн.}}(\text{AgNO}_3)$.

Для расчета набранных участником баллов за этот пункт сначала вычисляют относительную погрешность (S_{r2}) в % с точностью до четырех значащих цифр:

$$S_{r2} = \frac{|\Delta V_2|}{V_{\text{ожидаемый}}} \cdot 100 \%$$

Для определения баллов за этот пункт используют один из приведенных ниже алгоритмов, в зависимости от полученного значения S_{r2} :

- если значение S_{r2} **менее (или равно) 1 %**, выставляют 28 баллов;
- если значение S_{r2} **более 1 %, но меньше 5 %**, баллы определяют по следующей формуле:

$$\text{Баллы} = \frac{5 - S_{r2}}{4} \cdot 28 \quad (\text{полученные баллы округляют до десятых долей});$$

- если значение S_{r2} **более (или равно) 5 %**, выставляют 0 баллов.

Повторная выдача реактива или посуды –5 баллов
(за каждый реактив и/или за каждую единицу посуды)

ВСЕГО ЗА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ТУР **80 баллов**

11 КЛАСС

В кинетических методах анализа аналитическим сигналом является скорость процессов, положенных в основу обнаружения или определения компонентов. Реакцию, скорость которой при этом измеряют, называют *индикаторной реакцией*, а вещество, по изменению концентрации которого судят о скорости процесса, — *индикаторным веществом*. В качестве индикаторных чаще всего используют окислительно-восстановительные реакции, а для наблюдения за изменением концентрации индикаторного вещества во времени используют различные методы химического анализа.

Если определяемым компонентом является катализатор или связанные с ним соединения — это каталитический вариант кинетического метода (т.н. каталитический метод). Если в некаталитической или каталитической индикаторной реакции определяют одно из реагирующих веществ — это некаталитический вариант кинетических методов анализа.

А) Какой из вариантов кинетических методов анализа — каталитический или некаталитический — характеризуется **большей чувствительностью** определения целевых соединений? Какой из этих вариантов кинетических методов характеризуется **большей селективностью**? Ответ обоснуйте.

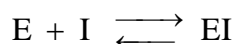
Б) Для определения микроколичеств хрома(VI) часто используют катализируемую этим элементом реакцию окисления *о*-дианизидина (3,3'-диметоксибензидина) пероксодисульфатом аммония. Напишите уравнение этой реакции. Для записи органических соединений используйте структурные формулы.

В) С помощью каких инструментальных методов анализа (**назовите не менее двух**) можно контролировать скорость протекания процесса окисления *о*-дианизидина пероксодисульфатом аммония? Ответ обоснуйте. Какие физические процессы лежат в основе названных Вами методов?

Г) Кинетические методы широко применяются для изучения ферментативных реакций. Пусть фермент **E** взаимодействует с субстратом **S** и образует продукт **P** в соответствии со схемой:



Фермент **E** может также взаимодействовать с ингибитором **I** с образованием комплекса **EI**:



Константа равновесия этой реакции называется константой ингибирования:

$$K_I = \frac{[E] \cdot [I]}{[EI]}$$

Начальная скорость v ферментативной реакции для такого типа ингибирования выражается формулой:

$$v = \frac{v_{\max} [S]}{K_M^* + [S]}, \quad (1)$$

где v_{\max} — максимальная скорость ферментативной реакции, K_M^* — константа Михаэлиса в присутствии ингибитора, которая связана с константой Михаэлиса в отсутствие ингибитора выражением:

$$K_M^* = K_M \left(1 + \frac{[I]}{K_I} \right)$$

Представьте выражение (1) в виде линейной зависимости $[S]/v$ от $[S]$. Постройте график (без учета масштаба) этой зависимости в координатах $[S]/v$ от $[S]$ для двух концентраций ингибитора $[I]_1$ и $[I]_2$ ($[I]_2 > [I]_1$) при постоянных концентрациях субстрата и фермента. Обозначьте на графике, чему соответствуют наклоны прямых и точки пересечения прямых с осью ординат.

Экспериментальное задание:

В ходе выполнения экспериментальной работы Вам предстоит познакомиться с каталитическим вариантом кинетических методов анализа. Следуя приведенным ниже методикам, изучите кинетику взаимодействия раствора оксалата натрия с подкисленным раствором перманганата калия в отсутствие и в присутствии катализатора ($MnSO_4$), постройте градуировочную кривую на миллиметровой бумаге и с ее помощью определите массу марганца(II) в выданном Вам контрольном растворе.

Необходимые реактивы и лабораторное оборудование:

- аммиачно-аммонийный буферный раствор (pH 9–10)
- динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), **0.04983 М раствор**
- оксалат натрия $Na_2C_2O_4$, 0.01 М раствор
- перманганат калия $KMnO_4$, 0.005 М раствор
- серная кислота H_2SO_4 , 0.5 М раствор
- соляная кислота HCl , концентрированный раствор ($d = 1.17$ г/мл)
- сульфат марганца(II) $MnSO_4$, **анализируемый и контрольный** растворы
- цинк металлический Zn , гранулированный
- эриохром черный Т, смесь с хлоридом натрия $NaCl$ в соотношении 1:100
- бюретка прямая с оливой (25 мл) – 1 шт.
- воронка стеклянная для заполнения бюретки (\varnothing 36 мм) – 1 шт.
- воронка стеклянная для сыпучих веществ (\varnothing 100 мм) – 1 шт.
- груша резиновая – 1 шт.
- колба коническая для титрования (100 мл) – 2 шт.
- линейка прозрачная (20 см) – 1 шт.
- ластик – 1 шт.
- мерная колба (50.0 мл) с пробкой – 1 шт.
- мерная колба (100.0 мл) с пробкой – 2 шт.

- мерный цилиндр (10 мл) – 3 шт.
- миллиметровая бумага – 1 шт.
- пипетка градуированная стеклянная (0–5 мл) – 3 шт.
- пипетка Мора (10.00 мл) – 1 шт.
- пипетка Мора (20.00 мл) – 1 шт.
- промывалка пластиковая (500 мл) с дистиллированной водой – 1 шт.
- простой карандаш – 1 шт.
- секундомер электронный – 1 шт.
- склянка с индикаторной смесью – 1 шт.
- стакан стеклянный (50 мл) – 5 шт.
- стакан фарфоровый для слива – 1 шт.
- шпатель металлический (125 мм) – 1 шт.
- штатив для титрования – 1 шт.

Методика эксперимента:

1. *Приготовление стандартного раствора хлорида цинка.* В термостойком стеклянном стакане объемом 50 мл находится навеска гранулированного металлического цинка, **точная масса которой указана на Вашем рабочем месте**. К навеске **осторожно** приливают 5 мл концентрированной соляной кислоты с помощью мерного цилиндра. В случае неполного растворения цинка допускается добавление еще 5 мл концентрированной соляной кислоты. После полного растворения навески полученный раствор количественно переносят в мерную колбу объемом 100.0 мл, разбавляют дистиллированной водой до метки, закрывают пробкой и тщательно перемешивают, многократно переворачивая мерную колбу. Рассчитывают молярную концентрацию приготовленного раствора хлорида цинка. Результат расчета молярной концентрации раствора хлорида цинка записывают с точностью до четырех значащих цифр.

2. *Приготовление растворов сульфата марганца(II).* **Анализируемый** раствор $MnSO_4$ в мерной колбе объемом 100.0 мл разбавляют до метки дистиллированной водой, закрывают пробкой и тщательно перемешивают, многократно переворачивая мерную колбу. **Контрольный** раствор $MnSO_4$ в мерной колбе объемом 50.0 мл разбавляют до метки дистиллированной водой, закрывают пробкой и тщательно перемешивают, многократно переворачивая мерную колбу.

3. *Определение марганца(II) в анализируемом растворе.* Для определения марганца(II) в **анализируемом** растворе в бюретку через воронку наливают стандартный раствор хлорида цинка, приготовленный ранее. В коническую колбу для титрования объемом 100 мл пипеткой Мора вносят 10.00 мл **анализируемого** раствора сульфата марганца(II) и 20.00 мл стандартного раствора ЭДТА, добавляют мерным цилиндром 5 мл аммиачно-аммонийного буферного раствора (pH 9–10) и на кончике шпателя вносят 20–30 мг эриохрома черного Т. Реакционную смесь тщательно перемешивают до полного растворения индикатора, после чего титруют раствором хлорида цинка до изменения окраски

раствора с голубой или синей на винно-красную. Объем стандартного раствора хлорида цинка, затраченный на титрование, измеряют по бюретке с точностью до 0.10 мл. Бюретку заполняют до нулевой отметки и повторяют титрование до получения трех результатов, попарно отличающихся не более чем на 0.10 мл. Эти результаты усредняют и используют для расчета молярной концентрации **анализируемого** раствора сульфата марганца(II). Результат расчета молярной концентрации **анализируемого** раствора сульфата марганца(II) записывают с точностью до четырех значащих цифр.

4. *Изучение кинетики взаимодействия оксалата натрия с перманганатом калия.* Для изучения кинетики взаимодействия раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ с подкисленным раствором KMnO_4 в двух стеклянных стаканах объемом 50 мл готовят рабочие растворы **А** и **Б** объемом по 10 мл каждого следующего состава:

Раствор **А**: 0.001 М KMnO_4 + 0.1 М H_2SO_4

Раствор **Б**: 0.005 М $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0.1 М H_2SO_4

Необходимые объемы исходных растворов KMnO_4 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и H_2SO_4 Вам предлагается рассчитать самостоятельно. Если рассчитанный объем какого-либо раствора оказывается слишком малым для надежного измерения с использованием имеющегося на Вашем рабочем месте оборудования, допускается приготовление вспомогательного раствора соответствующего реагента с меньшей молярной концентрацией по сравнению с исходным. Приготовленные растворы **А** и **Б** смешивают в объемном соотношении 1:1. В момент смешения растворов включают секундомер (начало реакции) и фиксируют время $t_{\text{обесцв.}}$, необходимое для **полного обесцвечивания** реакционной смеси.

Далее проводят серию из 4–5 аналогичных экспериментов, дополнительно вводя в раствор **Б** различные аликвоты **анализируемого** раствора MnSO_4 таким образом, чтобы молярная концентрация ионов Mn^{2+} в растворе **Б** находилась в диапазоне 0.1–1.0 мМ. **При выполнении этого эксперимента примите, что истинная молярная концентрация MnSO_4 в анализируемом растворе составляет 0.05394 М.** Если объем добавляемой аликвоты слишком мал для надежного измерения, допускается приготовление вспомогательного раствора MnSO_4 с меньшей молярной концентрацией. Для каждого значения молярной концентрации Mn^{2+} в растворе **Б** фиксируют время $t_{\text{обесцв.}}$, необходимое для **полного обесцвечивания** реакционной смеси. По результатам серии экспериментов строят на миллиметровой бумаге зависимость обратного времени реакции ($1 / t_{\text{обесцв.}}$) от молярной концентрации MnSO_4 в растворе **Б** и аппроксимируют ее подходящей функциональной зависимостью.

5. *Определение марганца(II) в контрольном растворе.* Описанный выше эксперимент повторяют, вводя в раствор **Б** мерной пипеткой 2.00 мл **контрольного** раствора MnSO_4 . Приготовленные растворы **А** и **Б** смешивают в объемном соотношении 1:1. В момент смешения растворов включают секундомер (начало реакции) и фиксируют время $t_{\text{обесцв.}}$, необходимое для **полного обесцвечивания** реакционной смеси. Используя построенную ранее градуировочную зависимость, рассчитывают массу марганца(II) в **контрольном** растворе (в пересчете на весь объем мерной колбы).

РЕШЕНИЕ

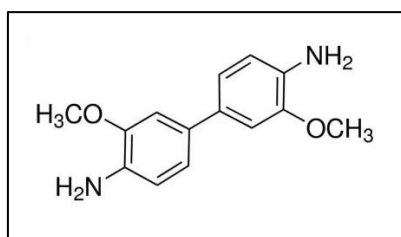
(авторы Долженко В.Д., Филатова Е.А., Фурлетов А.А.)

А) В **каталитическом** варианте кинетических методов аналитический сигнал, связанный со скоростью индикаторной реакции, многократно усиливается за счет присутствия катализатора, которым является определяемое вещество. Даже небольшие количества катализатора приводят к значительному увеличению скорости индикаторной реакции, что повышает **чувствительность** определения.

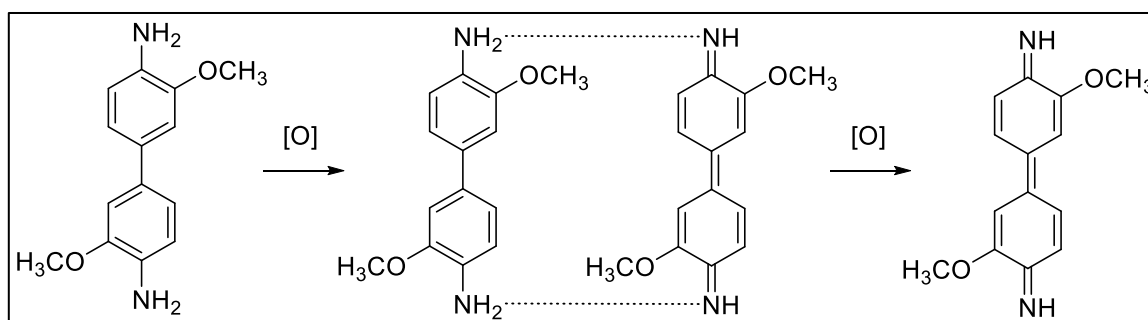
В **некаталитическом** варианте определяемым веществом является непосредственно один из реагентов индикаторной реакции, а не катализатор. В отсутствие катализатора скорость реакции значительно ниже, чем в каталитическом варианте. Однако некаталитический вариант обеспечивает более высокую **селективность**, поскольку аналитический сигнал напрямую зависит от количества определяемого вещества.

Таким образом, каталитический вариант кинетических методов анализа отличается большей чувствительностью, а некаталитический — более высокой селективностью.

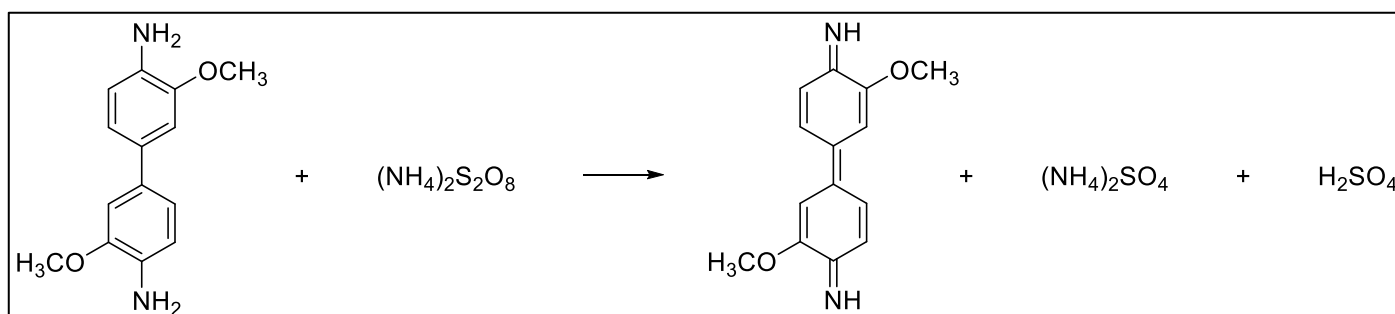
Б) Структурная формула *o*-дианизида (3,3'-диметоксибензида):



Данное соединение легко окисляется в присутствии Cr(VI) в соответствии со схемой:



Реакция окисления *o*-дианизида пероксодисульфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$:



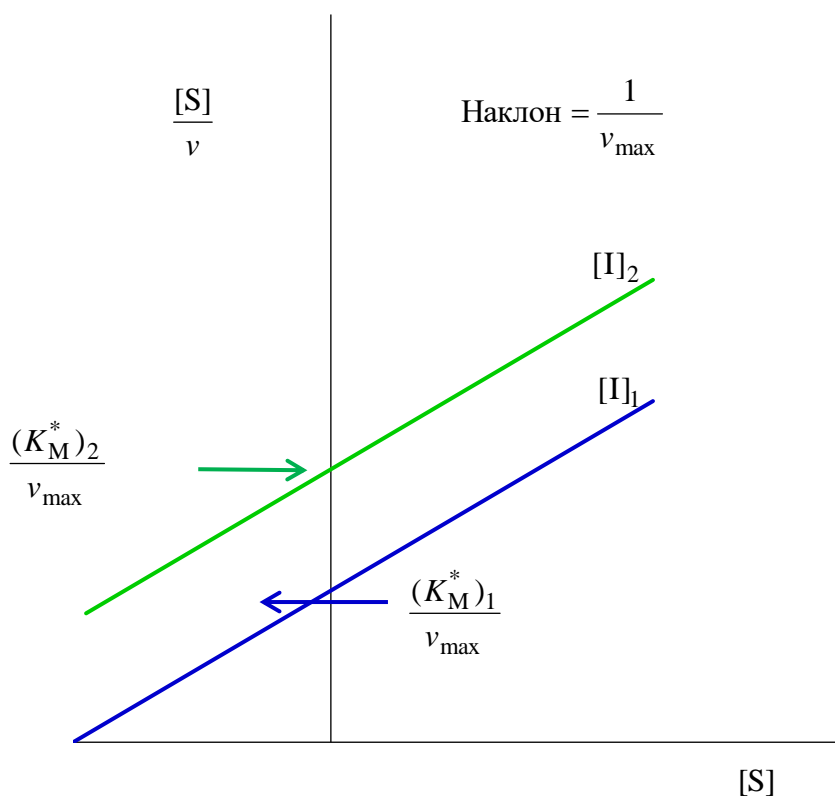
В) Окисление *o*-дианизида сопровождается образованием окрашенного продукта (хиноидная структура), обладающего интенсивным поглощением электромагнитного излучения в видимой области спектра за счет электронных переходов ($\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$). Поэтому скорость этой реакции целесообразно контролировать методом **спектрофотометрии** в видимой области, регистрируя изменение оптической плотности раствора во времени при фиксированной длине волны.

Окисление *o*-дианизида также сопровождается изменением соотношения окисленной и восстановленной форм этого соединения в растворе, что приводит к изменению равновесного окислительно-восстановительного потенциала системы в соответствии с уравнением Нернста. Контроль скорости реакции возможен методом **потенциометрии**, основанным на регистрации изменения разности потенциалов между инертным (например, платиновым) индикаторным электродом и электродом сравнения во времени.

Г) Линейная зависимость имеет вид:

$$\frac{[S]}{v} = \frac{K_M^*}{v_{\max}} + \frac{1}{v_{\max}} \cdot [S]$$

График:



Система оценивания:

- А) Объяснение, какой из вариантов метода имеет большую чувствительность 2 балла
Объяснение, какой из вариантов метода имеет большую селективность 2 балла
(если ответ по сути правильный, но не содержит объяснения — по 1 баллу за каждый пункт)

- Б) Уравнение реакции окисления *o*-дианизидина пероксодисульфатом аммония 4 балла
*(если приведена только структурная формула *o*-дианизидина, без уравнения реакции — 1 балл)
(если перепутано положение метокси-групп в *o*-дианизидине — штраф 1 балл)*

- В) Обоснованный выбор инструментальных методов анализа 1 б. × 2 = 2 балла
Процессы, лежащие в основе названных методов анализа 1 б. × 2 = 2 балла
*(если предложен метод анализа, который не подходит для решения поставленной задачи, баллы за указание процессов, лежащих в основе такого метода, не начисляются)
(различные варианты ЯМР, ИК, кулонометрии оцениваются полным баллом при условии объяснения; рН-метрия — 0.5 балла за метод и 0.5 балла за объяснение процессов)*

- Г) Выражение для линейной зависимости 4 балла
График 4 балла
(если перепутаны местами концентрации ингибитора ИЛИ не указано, чему соответствуют наклоны прямых и точки пересечения прямых с осью ординат — 2 балла, если отсутствуют подписи осей — штраф 1 балл, если две прямые не параллельны друг другу — 0 баллов)

Точность определения концентрации марганца(II) в анализируемом растворе оценивается, исходя из разницы (ΔV , мл) между величиной среднего объема раствора $ZnCl_2$, который участник затратил на титрование аликвоты разбавленного до метки **анализируемого раствора сульфата марганца(II)**, и ожидаемым значением, в соответствии с таблицей:

Определение марганца(II) в анализируемом растворе	
ΔV , мл	Баллы
≤ 0.10	20
0.10 – 0.20	16
0.20 – 0.30	12
0.30 – 0.40	8
0.40 – 0.50	4
> 0.50	0

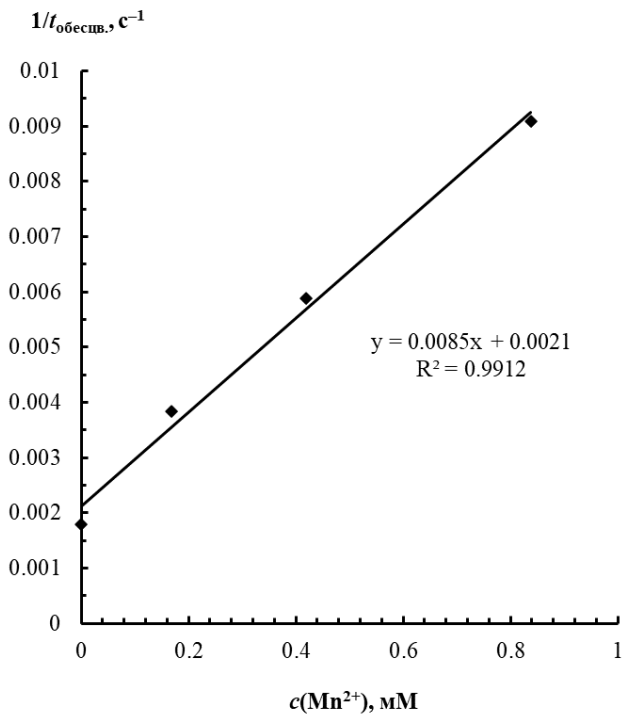
Правильность расчета молярной концентрации анализируемого раствора сульфата марганца(II) оценивается, исходя из среднего объема титранта, затраченного участником, **безотносительно точности титрования** 8 баллов

(если допущена арифметическая ошибка в расчетах — 4 балла)

Построение градуировочной зависимости:

- Подписи осей 4 балла
- Выбор масштаба и диапазона концентраций 4 балла
(если точка для контрольного раствора не попадает на градуировочную зависимость — 2 балла)
- Вид кривой (аппроксимация подходящей функциональной зависимостью) 4 балла

Градуировочная зависимость обратного времени реакции ($1/t_{\text{обесцв.}}, \text{с}^{-1}$) от концентрации катализатора ($c(\text{Mn}^{2+}), \text{мМ}$) в рабочем растворе **Б** имеет вид:



Наличие в работе участника значения концентрации или массы Mn(II) в контрольном растворе оценивается в 20 баллов (независимо от правильности расчетов).

- Повторная выдача навески металлического цинка – 5 баллов (за каждый случай)
- Повторная выдача анализируемого раствора MnSO_4 – 5 баллов (за каждый случай)
- Повторная выдача контрольного раствора MnSO_4 – 5 баллов (за каждый случай)
- Порча лабораторной посуды или оборудования – 5 баллов (за каждый случай)

Всего 80 баллов