

Решения практического тура

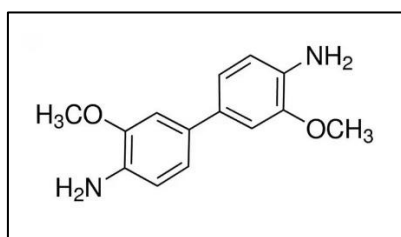
11 КЛАСС

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.

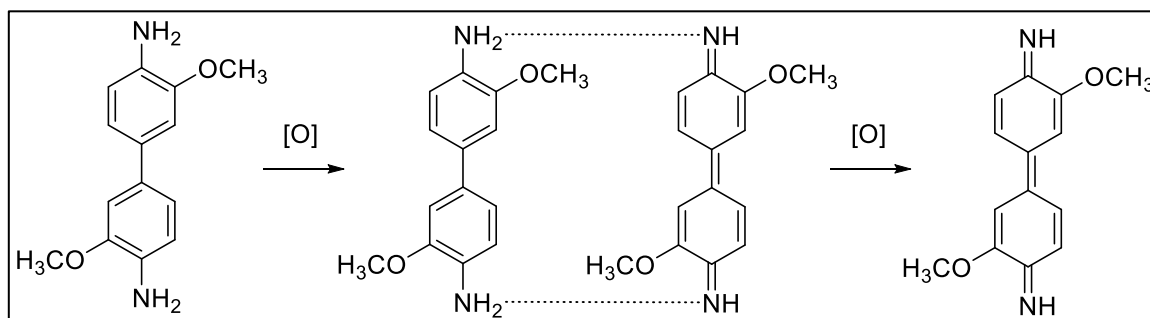
В **некаталитическом** варианте определяемым веществом является непосредственно один из реагентов индикаторной реакции, а не катализатор. В отсутствие катализатора скорость реакции значительно ниже, чем в каталитическом варианте. Однако некаталитический вариант обеспечивает более высокую **селективность**,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

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

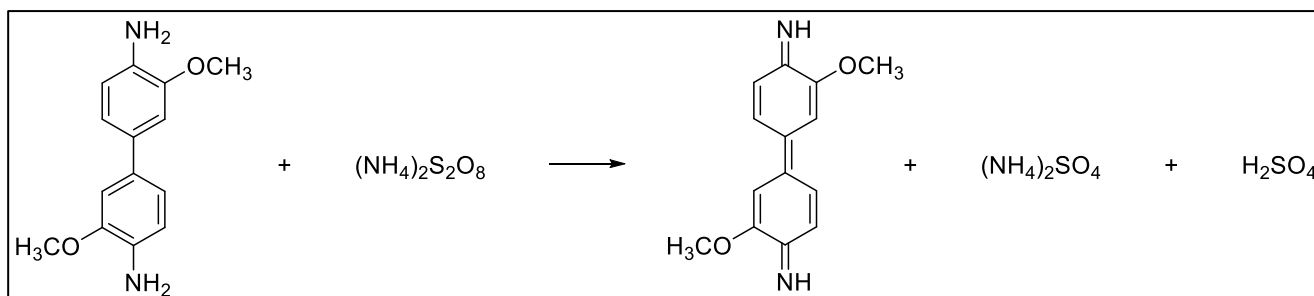
Б) Структурная формула *o*-дианизида (3,3'-диметоксибензидина):



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



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



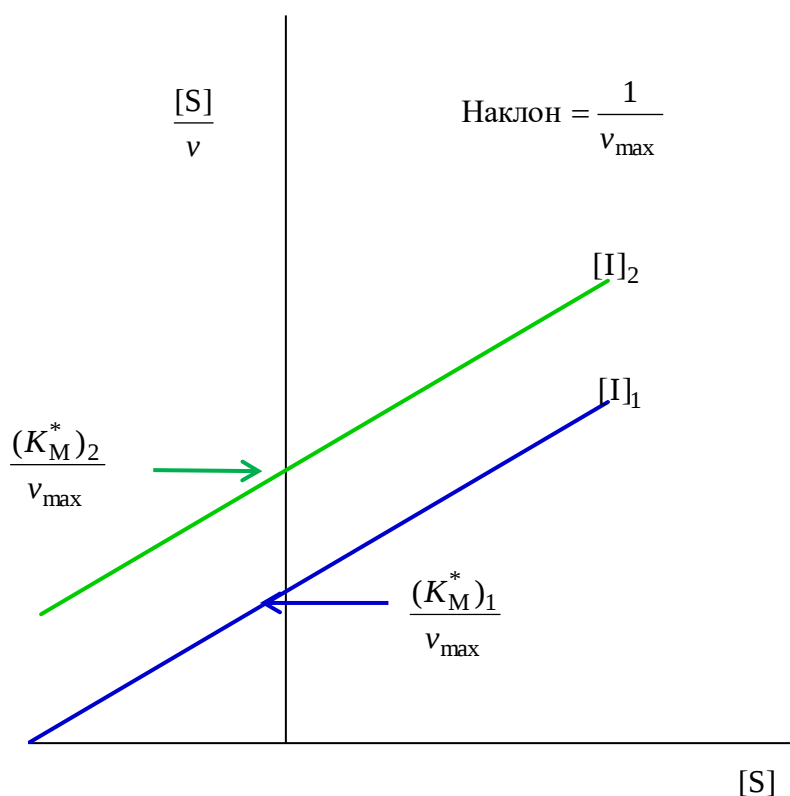
В) Окисление *o*-дианизида сопровождается образованием окрашенного продукта (хиноидная структура), обладающего интенсивным поглощением электромагнитного излучения в видимой области спектра за счет электронных переходов ($\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$). Поэтому скорость этой реакции целесообразно 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*-дианизида пероксодисульфатом аммония 4 балла

*(если приведена только структурная формула *o*-дианизида, без уравнения реакции — 1 балл)*

*(если перепутано положение метокси-групп в *o*-дианизиде — 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:

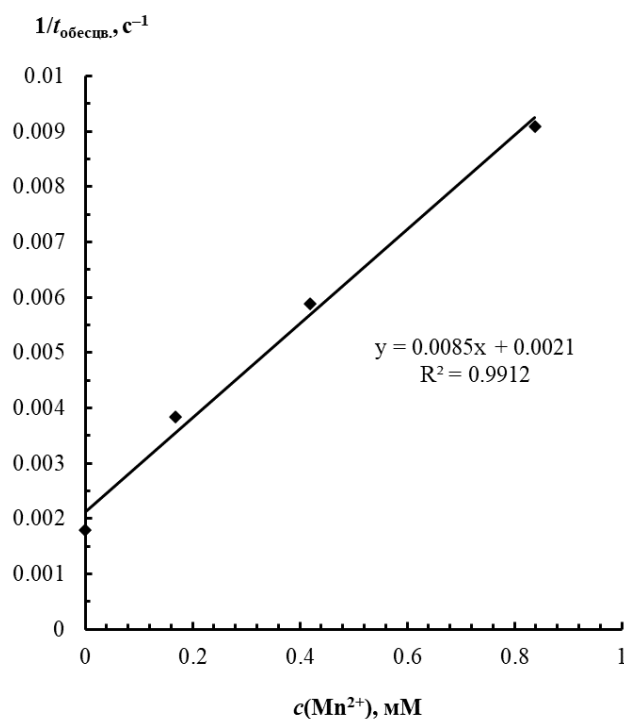
Подписи осей 4 балла

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