

Задания практического тура

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.

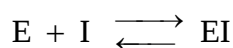
Б) Для определения микроколичеств хрома(VI) часто используют катализируемую этим элементом реакцию окисления *о*-дианизидина (3,3'-диметоксибензидина) пероксодисульфатом аммония. Напишите уравнение этой реакции. Для записи органических соединений используйте структурные формулы.

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 **Е** взаимодействует с субстратом **С** и образует продукт **Р** в соответствии со схемой:



Фермент **Е** может также взаимодействовать с ингибитором **І** с образованием комплекса **ЕІ**:



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 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 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**: $0.001 \text{ M KMnO}_4 + 0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

Раствор **Б**: $0.005 \text{ M Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

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 $t_{обесцв.}$, необходимое для **полного обесцвечивания** реакционной смеси. По результатам серии экспериментов строят на миллиметровой бумаге зависимость обратного времени реакции ($1 / t_{обесцв.}$) 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 $t_{обесцв.}$, 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).