

Методические материалы для проведения заключительного этапа  
(задачи экспериментального тура)

Аmineва Н.А., Апяри В.В., Бабунова М.В., Валинурова Э.Р., Теренин В.И.,  
Ширяева Р.Н.

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

© Центральная предметно-методическая комиссия Всероссийской  
олимпиады школьников по химии, 2019 г.

*Оглавление*

<b>Задания экспериментального тура</b> .....	<b>4</b>
Девятый класс .....	4
Десятый класс .....	6
Одиннадцатый класс .....	8
<b>Решения экспериментального тура</b> .....	<b>15</b>
Девятый класс (Автор: Аmineва Н.А.) .....	15
Десятый класс (Авторы: Валинурова Э.Р., Ширяева Р.Н.) .....	18
Одиннадцатый класс (Авторы: Бабунова М.В., Валинурова Э.Р., Ширяева Р.Н.) .....	22

## Задания экспериментального тура

### Девятый класс

#### Качественный анализ солей фосфорсодержащих кислот

Роль фосфора и его соединений в живой природе, промышленности, медицине, в жизни и быте человека трудно переоценить. Так, фосфор относится к структурным (тканеобразующим) макроэлементам, его содержание в организме взрослого человека составляет около 700 г. Однако, при избытке фосфора могут возникнуть тяжелые заболевания. Поэтому контроль за наличием соединений фосфора и их содержанием в различных объектах живой и неживой природы – актуальная задача аналитической химии.

#### Задание

В 8 пронумерованных пробирках находятся 1М растворы метафосфата натрия, дигидрофосфата натрия, гидрофосфата натрия, ортофосфата натрия, пирофосфата натрия, ортофосфата аммония, фосфита натрия и хлорида аммония.

Используя нижеприведенные реактивы, определите в каких пробирках находятся указанные выше вещества.

#### Ответьте на вопросы:

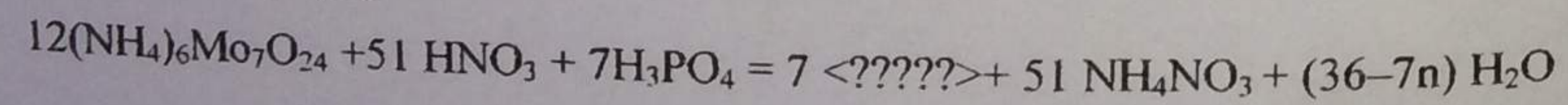
1. Какова основность фосфористой, фосфорноватистой и фосфорноватой кислот? Определите степень окисления фосфора в этих кислотах.

2. Как получить фосфорную кислоту из ортофосфата кальция? Напишите уравнение реакции. Какие вещества образуются при прокаливании дигидрофосфата натрия, гидрофосфата натрия? Напишите уравнения реакций.

3. Какие вещества называют «аммофосами», где они применяются?

4. Как получают гексаметафосфат натрия?

5. Молибденовая жидкость представляет собой смесь молибдата аммония с азотной кислотой и дает окрашенный осадок со многими солями фосфорных кислот. Ниже приведено уравнение ее взаимодействия с фосфорной кислотой с образованием комплексного соединения – фосфоромолибдата аммония (его формула пропущена). Приведите его формулу.



**Реактивы:** Раствор нитрата серебра, универсальная индикаторная бумага, молибденовая жидкость, раствор гидроксида натрия.

#### Оборудование:

1. Штатив с 8 пронумерованными пробирками с растворами веществ и 10 пустыми пробирками
2. Держатель для пробирок
3. Пипетка для отбора проб, стакан с дистиллированной водой для промывания пипетки
4. Спиртовка
5. Спички

Наблюдения при распознавании соединений фосфора и хлорида аммония, занесите в таблицу:

	NaPO <sub>3</sub>	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Na <sub>2</sub> HPO <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> Cl
AgNO <sub>3</sub>								
t°								
NaOH								
pH								
Молибденовая жидкость								

Приведите соответствующие уравнения реакций. В случае молибденовой жидкости можно ограничиться реакцией с H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

## Десятый класс

### Титриметрический анализ смеси муравьиной и уксусной кислот

Проведите количественный анализ выданного раствора, содержащего муравьиную и уксусную кислоты. Напишите уравнения реакций.

**Ответьте на следующие вопросы:**

1. К какому типу реакций относится реакция муравьиной кислоты с перманганатом калия? Почему ее можно использовать для определения муравьиной кислоты в присутствии уксусной?

2.  $\text{KMnO}_4$  в окислительно-восстановительном титровании применяют в качестве титранта. Какие вещества можно определять прямым и обратным перманганатометрическим титрованием? Приведите два примера и уравнения соответствующих реакций.

3. Титрант  $\text{NaOH}$  необходимо стандартизировать. Какие вещества можно использовать для определения точной концентрации  $\text{NaOH}$  (т.е. стандартизации)? Приведите два примера и уравнения соответствующих реакций.

4. Обоснуйте применение в качестве индикатора фенолфталеина, а не метилового оранжевого для титрования смеси кислот в данной задаче.

**Реактивы:**

$\text{NaOH}$  (0,1M),  $\text{KMnO}_4$  (0,02 M),  $\text{KOH}$  (4M),  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (0,05 M),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2M), индикатор фенолфталеин

**Оборудование:**

1. Бюретка 25 мл – 2 шт.
2. Мерная колба 100 мл
3. Конические колбы для титрования 100 мл-2шт.
4. Пипетка Мора 10 мл - 2 шт
5. Воронка – 2 шт.
6. Универсальная индикаторная бумага
7. Стеклопалочка

**Методика определения муравьиной кислоты методом двойного обратного титрования**

Исследуемый раствор в мерной колбе довести до метки дистиллированной водой, тщательно перемешать. Порцию раствора объемом 10 мл (аликвоту) отобрать

пипеткой Мора и перенести в колбу для титрования. Добавить в колбу для титрования с помощью бюретки 20 мл раствора перманганата калия, затем 10 мл 4M раствора гидроксида калия (до  $\text{pH} > 12$ ) и перемешать содержимое колбы. Кислотность раствора проверять с помощью универсальной индикаторной бумаги. После завершения реакции окисления муравьиной кислоты (15-20 мин) раствор подкислить 20 мл 2M раствора серной кислоты (до  $\text{pH}$  1-2), выдержать 5-10 минут. Прибавить к раствору в колбе избыток - 20 мл 0,05 M  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , дождаться обесцвечивания раствора, и затем медленно оттитровать остаток щавелевой кислоты 0,02 M раствором перманганата калия до устойчивой бледно-розовой окраски. Раствор энергично перемешивать. Не прибавлять следующую каплю титранта - перманганата калия, пока не обесцветится предыдущая его капля. Титрование провести 2 раза. Объемы титранта усреднить и записать в тетрадь. На основании полученных результатов рассчитать количество (моль) муравьиной кислоты в исследуемом растворе по формуле:

$$v(\text{HCOOH}) = [(5C_{\text{KMnO}_4} \cdot (V_1 + V_2)_{\text{KMnO}_4} - 2C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}) \cdot V_{\text{к}}] / (2 \cdot 1000 \cdot V_{\text{п}})$$

где  $C_{\text{KMnO}_4}$  – молярная концентрация  $\text{KMnO}_4$ , моль/л;  $C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$  – молярная концентрация  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , моль/л;  $V_{1\text{KMnO}_4}$  – объем  $\text{KMnO}_4$ , добавленный к пробе, равный 20 мл;  $V_{2\text{KMnO}_4}$  – объем  $\text{KMnO}_4$ , затраченный на титрование избытка  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , мл;  $V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$  – объем  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , добавленный к пробе после окисления перманганатом – 20 мл;  $V_{\text{к}}$  – объем мерной колбы (100 мл);  $V_{\text{п}}$  – объем пипетки Мора (10 мл).

**Методика определения суммарного содержания муравьиной и уксусной кислот**

Аликвоту 10 мл исследуемого раствора, предварительно доведенного до метки в мерной колбе дистиллированной водой и тщательно перемешанного, перенести в колбу для титрования, добавить индикатор фенолфталеин (2 капли) и титровать стандартным 0,1 M раствором гидроксида натрия до бледно-розовой окраски. Титровать 2 раза. Объемы титранта усреднить и записать в тетрадь. По результатам анализа рассчитать суммарное содержание (моль) муравьиной и уксусной кислот в исследуемом растворе.

Используя это значение и зная количество муравьиной кислоты, определенное ранее, найти содержание (моль) уксусной кислоты в исследуемом растворе.

## Одиннадцатый класс

### Идентификация и определение аминокислот

В 2019 г. химическая общественность всего мира вспоминает о 100-летию со дня смерти российского учёного – создателя хроматографии – универсального и эффективного физико-химического метода разделения, обнаружения и определения соединений в их смеси. Российские учёные внесли определяющий вклад в создание данного метода. Хроматографические методы используют в различных областях аналитической химии для решения широкого круга задач: разделения сложных систем органического и неорганического происхождения на составные компоненты (например, для выделения растительных и животных пигментов); очистки от примесей веществ, таких как витамины, антибиотики и пр. Вещества при хроматографировании не изменяются химически, что особенно важно при многих биологических исследованиях.

В методе тонкослойной хроматографии (ТСХ) разделение обеспечивается движением подвижной фазы через нанесённый на подложку тонкий слой сорбента. В качестве сорбентов чаще всего применяют диоксид кремния – силикагель  $\text{SiO}_2$  и оксид алюминия –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Для того чтобы установить положения зон разделённых определяемых веществ на пластинке обычно используют проявители – реагенты, образующие с определяемыми компонентами окрашенные соединения.

ТСХ с успехом применяют для разделения и обнаружения аминокислот в различных смесях, например, при идентификации аминокислот, присутствующих в активных центрах ферментов, при анализе дрожжей в гидролизатах белка и т.д.

#### Задание:

Используя имеющиеся на столе оборудование и реактивы, проведите разделение и идентификацию 3 аминокислот в представленной смеси методом тонкослойной хроматографии и определите суммарное содержание ( $\text{мг}$ ) аминного азота в растворе смеси аминокислот методом йодометрического титрования.

#### Ответьте на теоретические вопросы:

1. Какой российский учёный является создателем хроматографического метода анализа?
2. Чем определяется выбор растворителя (подвижной фазы) при тонкослойной

хроматографии?

3. Приведите формулы аминокислот: аргинина, лизина, пролина, глицина, лейцина, валина.
4. Напишите уравнения химических реакций, протекающих при определении суммарного аминного азота в смеси аминокислот йодометрическим методом.

#### Реагенты и аппаратура

##### Для ТСХ-анализа:

Разделительная камера или цилиндр с притёртой крышкой.

Капилляры – 2 шт.;

Пластинка для ТСХ «Sorbfil» (Краснодар) шириной 1-1.5 см и длиной до 12-15 см.

Пинцет

Подвижная фаза: смесь изопропанол –  $\text{H}_2\text{O}$  об.% 50:50.

Модельная смесь аминокислот

Реагент-проявитель, 0.2%-ный раствор нингидрина в ацетоне.

Перчатки латексные

Электроплитка

Простой карандаш

Клей-карандаш (1 на комнату)

##### Для количественного определения аминного азота аминокислот:

Раствор смеси аминокислот

0.1 % раствор тимолфталейна;

0.5 М раствор  $\text{NaOH}$ ;

Суспензия фосфата меди;

Бумажный фильтр, синяя лента;

Уксусная кислота 80%, ледяная;

10 % раствор йодида калия;

0.01 М раствор тиосульфата натрия;

1% раствор крахмала;

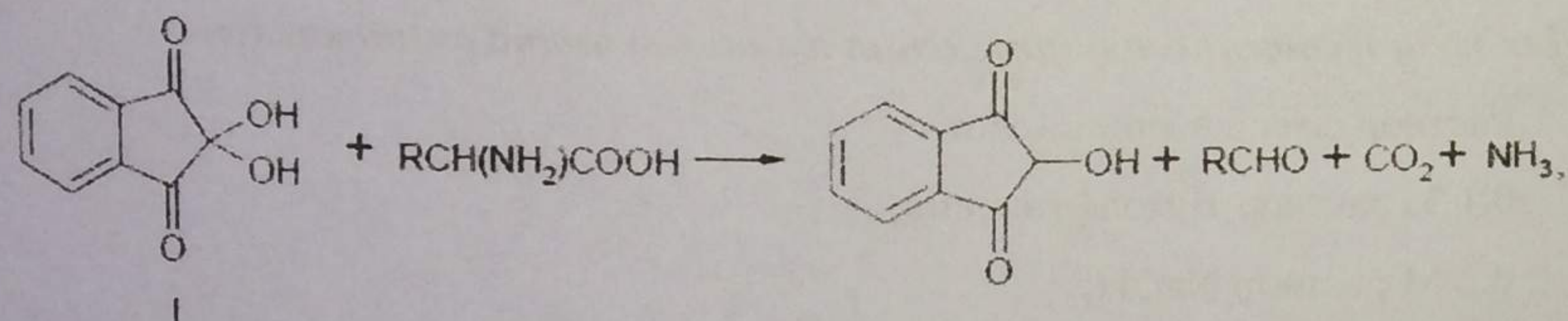
Бюретка для титрования

- Коническая колба – 4 шт;
- Воронка коническая, диаметр 3 см – 1 шт;
- Воронка коническая, диаметр 5-7 см – 1 шт;
- Пипетка градуированная на 5 мл – 2 шт
- Пипетка градуированная на 10 мл – 1 шт
- Груша – 1 шт
- Пипетка на 1 мл – 1 шт;
- Пипетка Мора на 10 мл – 1 шт

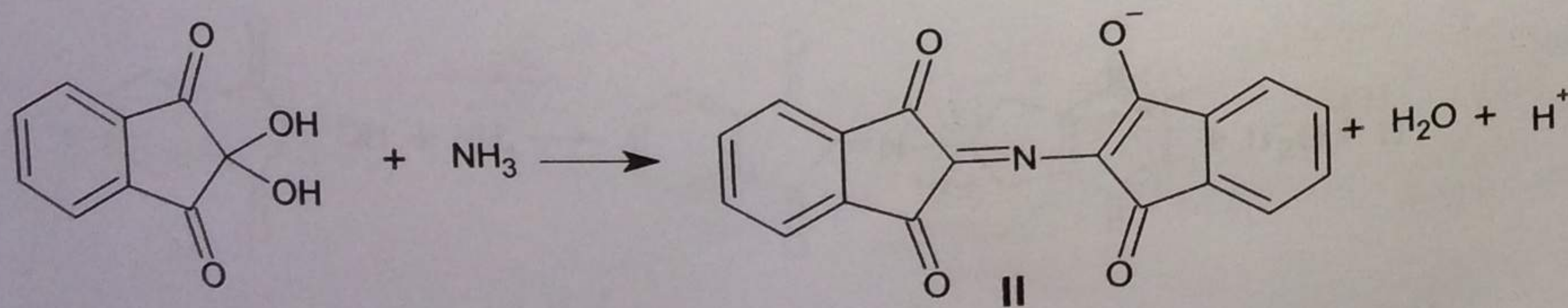
*Сущность метода идентификации и  
количественного определения аминокислот*

В данной работе разделение смеси аминокислот осуществляется за счет различного распределения (растворимости) между двумя жидкими фазами: стационарной фазой - водой на поверхности сорбента и подвижной фазой – н-изопропанол – H<sub>2</sub>O об.% 50:50. Носителем стационарной фазы является силикагель (готовые пластинки Silufol). Детекция аминокислот на пластинке производится с помощью нингидрина, который дает цветную реакцию с α-аминокислотами.

Нингидрин (I) расщепляет α-аминокислоту до альдегида, углекислого газа и аммиака:



а аммиак образует с нингидрином краситель фиолетового цвета (фиолетовый Руэманна) (II):



Продвижение органического растворителя по пластине обеспечивается капиллярными силами. Хроматографическое разделение методом ТСХ проводят в разделительной камере или в стакане с крышкой (чашка Петри).

Положение зоны хроматографируемого компонента устанавливают по величине коэффициента R<sub>f</sub>, равной отношению скорости движения его зоны к скорости движения фронта растворителя. Величину R<sub>f</sub> рассчитывают как отношение расстояния I, пройденного веществом, к расстоянию L, пройденному растворителем: R<sub>f</sub> = I/L. Обычно для расчета выбирают точку в центре пятна.

Определение аминного азота аминокислот в препаратах с низким его содержанием (около 0.01 – 0.06 мг в 1 мл испытуемого раствора) проводят методом Поппенштейна. В основу метода положена способность аминокислот образовывать растворимые соединения с медью, количество которой определяют йодометрическим титрованием. Сущность метода заключается в том, что к слабощелочному раствору аминокислот прибавляют избыток суспензии ортофосфата меди Cu<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в боратном буферном растворе. Для отделения образовавшихся при этом растворимых медных соединений от нерастворимого ортофосфата меди, смесь фильтруют. Затем к фильтрату прибавляют уксусную кислоту, которая отщепляет медь от комплексного соединения и превращается в ацетат меди. Для определения количества меди, участвующей в реакциях, к раствору добавляют йодид калия. Йод выделившейся в количестве, эквивалентном количеству меди, а следовательно, и азоту аминокислот, оттитровывают раствором тиосульфата натрия.

Методики определения

*Методика разделения и идентификации аминокислот в смеси методом тонкослойной хроматографии*

На пластинке для ТСХ проводят карандашом линию старта (не нарушая слой сорбента) на расстоянии 1 см от края. На стартовую линию наносят капилляром раствор смеси аминокислот так, чтобы диаметр пятна не превышал 4-5 мм, а центр пятна находился на линии старта. Подсушивают пластинку и вновь наносят анализируемую смесь на линию старта, подсушивают. Внимание, пластинки для ТСХ надо брать пинцетом аккуратно за края, не захватывая при этом центральную часть!

Пластинку с нанесенной пробой помещают вертикально в камеру (стакан) так, чтобы она погружалась в подвижную фазу не более чем на 5 мм. Нанесенная проба должна быть выше слоя растворителя. Хроматографирование прекращают тогда, когда фронт растворителя пройдет 6-7 см. Время хроматографирования составляет около 1 часа. Далее пластинку аккуратно пинцетом вынимают из камеры (стакана), карандашом отмечают линию фронта растворителя, подсушивают пластинку над плиткой и обрабатывают из пульверизатора раствором нингидрина в камере для распыления.

После обработки пластинки раствором нингидрина её снова подсушивают: при нагревании при 70-80°C для проявления пятен на хроматограмме достаточно 3-5 мин.

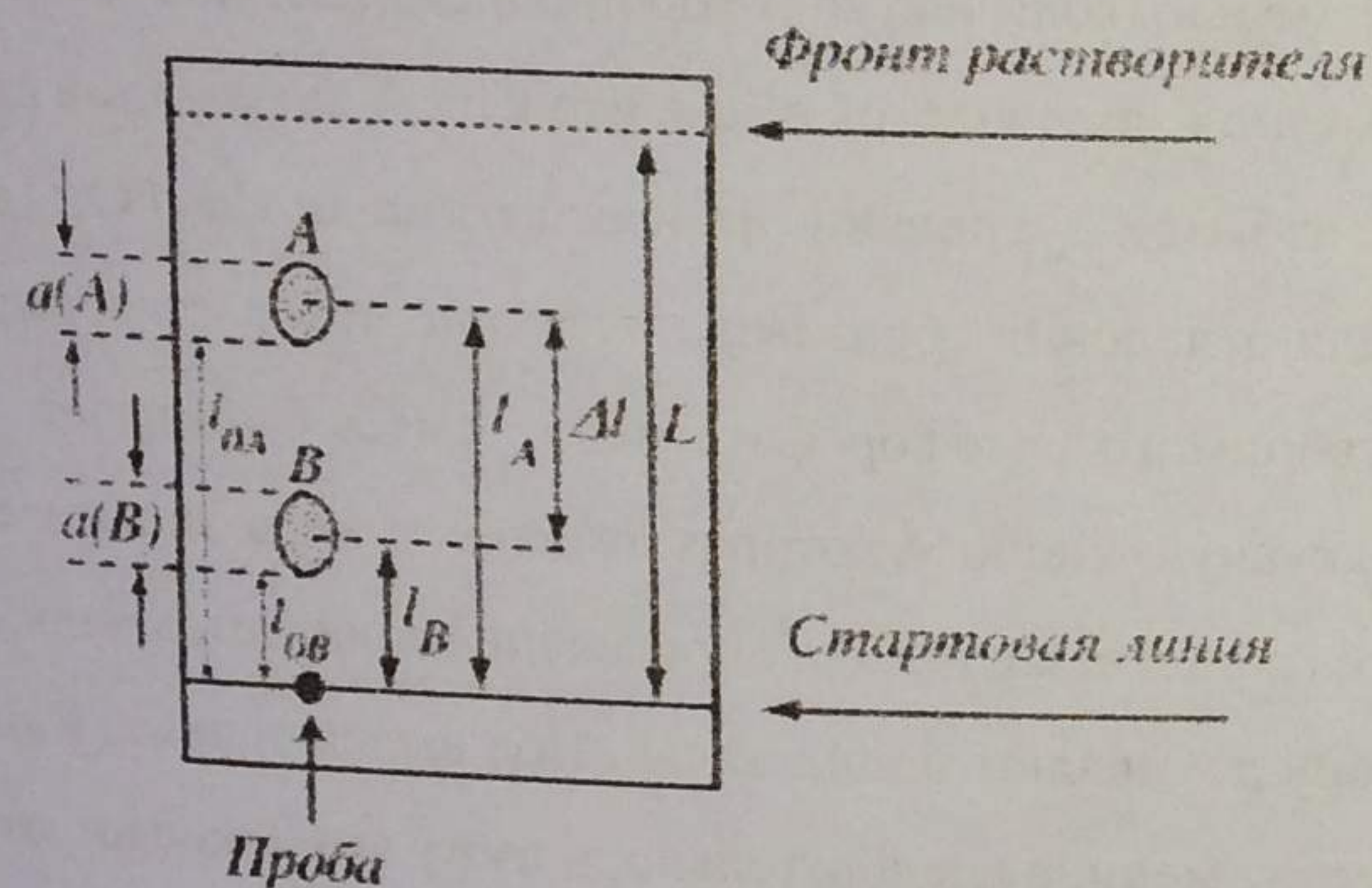


Рис. Определение на хроматограмме подвижностей хроматографических зон  $R_f$

Рассчитывают величины  $R_f$  для каждого пятна (Рис.). Затем по величинам  $R_f$  и окраске пятен идентифицируют компоненты анализируемой смеси, используя данные таблицы.

Расчет  $R_f$  проводят согласно формуле:

$$R_f = \frac{l_i}{L}$$

Таблица

Величины  $R_f$  и окраска пятен аминокислот на хроматограмме при разделении их методом ТСХ

Аминокислота	$R_f$	Цвет пятна
Аргинин	0.09 – 0.10	Красно-фиолетовый
Лизин	0.07 – 0.08	Сине-фиолетовый
Пролин	0.56 – 0.60	Сине-жёлтый
Глицин	0.67 – 0.69	Красный
Лейцин	0.75 – 0.80	Красно-фиолетовый

В выводах представьте качественный состав анализируемой смеси.

Хроматограмму вклейте в отчёт.

*Методика определения суммарного содержания аминного азота в растворе смеси аминокислот методом йодометрического титрования*

В мерную колбу вместимостью 50 мл, содержащую раствор смеси аминокислот, прибавьте 0.5 мл 0.1 % раствора тимолфталеина, перемешайте и по каплям прибавьте 0.5 М раствор гидроксида натрия до слабого голубого окрашивания. Прибавьте цилиндром 20 мл хорошо перемешанной суспензии фосфата меди, перемешайте. При исчезновении осадка прибавьте еще 5 мл суспензии фосфата меди, объем раствора в колбе доведите водой до метки, перемешайте и профильтруйте через плотный бумажный фильтр. Фильтрат должен быть прозрачным. При необходимости фильтрование можно повторить. Отберите 10 мл фильтрата в коническую колбу, прибавьте 0.4 мл ледяной 80% уксусной кислоты, прибавьте 7.5 мл 10 % раствора йодида калия, оставьте на 15 минут в темном месте и оттитруйте выделившийся йод 0.01 М раствором тиосульфата натрия. В конце титрования, когда раствор примет соломенно-желтую окраску, прибавьте 1.5 мл 1% раствора крахмала и продолжите титрование до исчезновения появившейся синей окраски, не возникающей в течение 10-15 секунд Титрование повторите до достижения двух результатов, отличающихся не более чем на 0.1 мл. Эти результаты усредните.

Произведите расчеты:

Массу аминного азота в смеси аминокислот X определяют по формуле:

$$X = \frac{14 \cdot 2 \cdot c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V_{\text{колбы}}}{V_{\text{аликвоты}}}$$

где  $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  – объем раствора тиосульфата натрия, затраченного на титрование, мл;

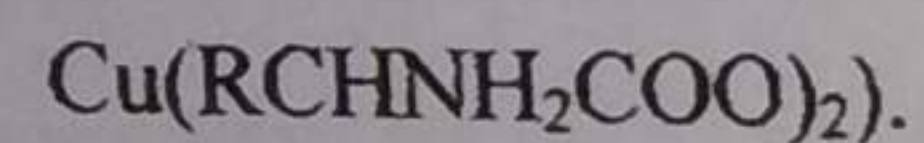
$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  – его концентрация, М;

$V_{\text{колбы}}$  – объем мерной колбы, 50 мл;

$V_{\text{аликвоты}}$  – объем аликвоты, 10 мл;

14 – относительная атомная масса азота;

2 – стехиометрический коэффициент (возникает из-за того, что один атом меди реагирует с двумя молекулами аминокислот, образуя соединения типа



В выводах представьте суммарное содержание аминного азота аминокислот в мг.

## Решения экспериментального тура

### Девятый класс

(Автор: Аминева Н.А.)

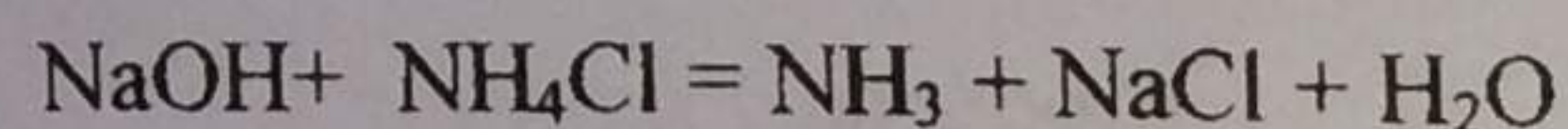
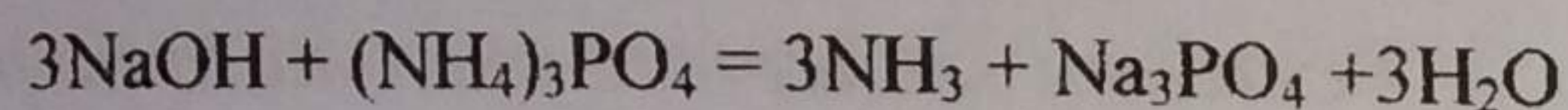
	NaPO <sub>3</sub>	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Na <sub>2</sub> HPO <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> Cl
AgNO <sub>3</sub>	Белый осадок (муть)	Желтый осадок	Желтый осадок	Желтый осадок	Белый осадок	Белый осадок	Желтый осадок	Белый осадок
t°	–	–	–	–	–	Осадок чернеет	–	–
NaOH	–	–	–	–	–	–	Газ NH <sub>3</sub>	Газ NH <sub>3</sub>
pH	pH ≤ 7	pH ≤ 7	pH ≥ 7	pH > 7	pH > 7	pH ≥ 7	pH > 7	pH ≤ 7
Молибденовая жидкость	–	Ярко-желт. осадок	Ярко-желт. осадок	Ярко-желт. осадок	–	–	Ярко-желт. осадок	–

1. При добавлении нитрата серебра белый осадок будет образовываться в пробирках с метафосфатом, пирофосфатом, фосфитом натрия и хлоридом аммония. Пробирки подогреем. В той пробирке, где осадок почернеет, находится фосфит натрия.

- $\text{AgNO}_3 + \text{NaPO}_3 = \text{AgPO}_3 \downarrow + \text{NaNO}_3$
- $3\text{AgNO}_3 + 3\text{NaH}_2\text{PO}_4 = \text{Ag}_3\text{PO}_4 \downarrow + 3\text{NaNO}_3 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$
- $3\text{AgNO}_3 + 2\text{Na}_2\text{HPO}_4 = \text{Ag}_3\text{PO}_4 \downarrow + 3\text{NaNO}_3 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$
- $3\text{AgNO}_3 + \text{Na}_3\text{PO}_4 = \text{Ag}_3\text{PO}_4 \downarrow + 3\text{NaNO}_3$
- $4\text{AgNO}_3 + \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 = \text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7 \downarrow + 4\text{NaNO}_3$
- $2\text{AgNO}_3 + \text{Na}_2\text{HPO}_3 = \text{Ag}_2\text{HPO}_3 \downarrow + 2\text{NaNO}_3$
- $\text{Ag}_2\text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Ag} \downarrow + \text{H}_3\text{PO}_4$  (нагрев)
- $3\text{AgNO}_3 + (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 = \text{Ag}_3\text{PO}_4 \downarrow + 3\text{NH}_4\text{NO}_3$
- $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} = \text{AgCl} \downarrow + \text{NH}_4\text{NO}_3$

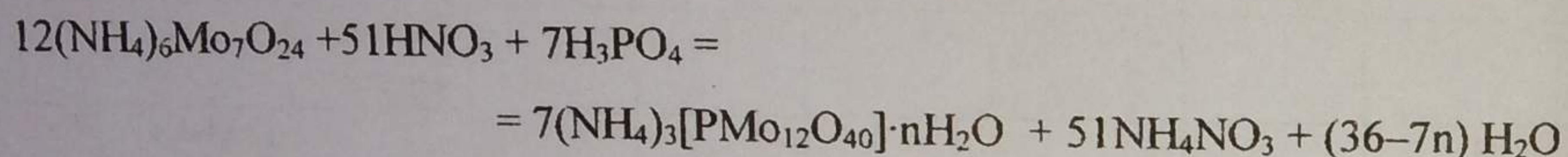
2. Добавить в отдельные порции из всех пронумерованных пробирок раствор щелочи и подогреть. Осторожно понюхать пробирки или поднести к их отверстиям влажную индикаторную бумажку. Там, где выделяется аммиак, находятся соли аммония. Выпадение желтого осадка с нитратом серебра и выделение аммиака со щелочью соответствует фосфату аммония. Выпадение белого осадка и выделение аммиака

соответствует хлориду аммония.



Выпадение белого осадка с нитратом серебра и отсутствие выделения аммиака со щелочью отвечает пирофосфату натрия.

3. Все ортофосфаты в кислой среде с молибденовой жидкостью образуют ярко-желтые осадки гетерокомплексов:

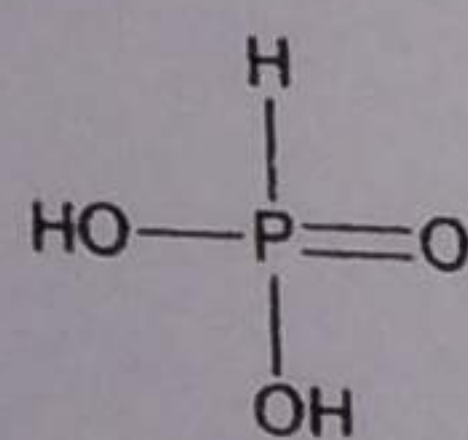


4. Дигидрофосфат, гидрофосфат и ортофосфат могут быть определены по возрастанию величины pH растворов. Меньшая величина pH характерна для дигидрофосфата, а наибольшая – для ортофосфата.

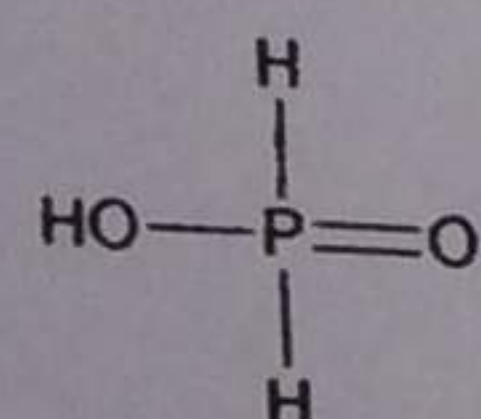
5. Метафосфат натрия, также как и пирофосфат, дает белый осадок с нитратом серебра и не образует желтого гетерокомплекса с молибденовой жидкостью, но не дает при гидролизе по аниону сильно щелочной среды.

#### Ответы на вопросы

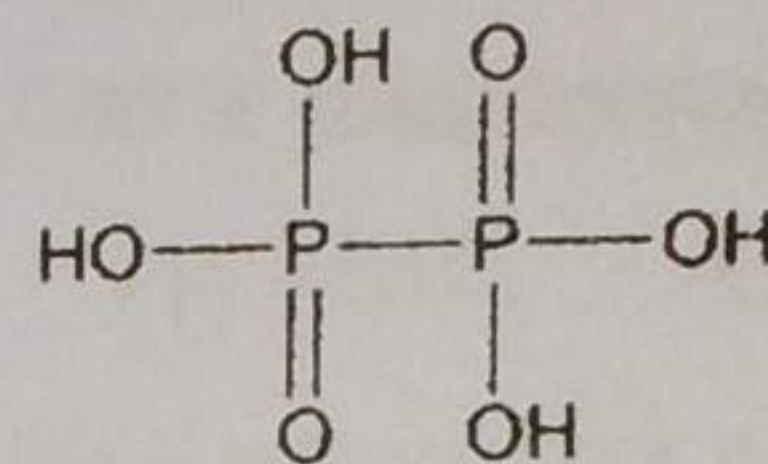
1. Фосфористая кислота –  $\text{H}_3\text{PO}_3$  – двухосновная кислота. Степень окисления фосфора равна +3:



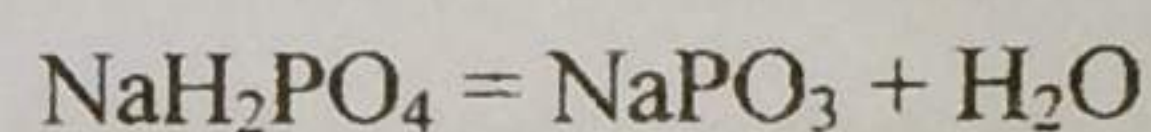
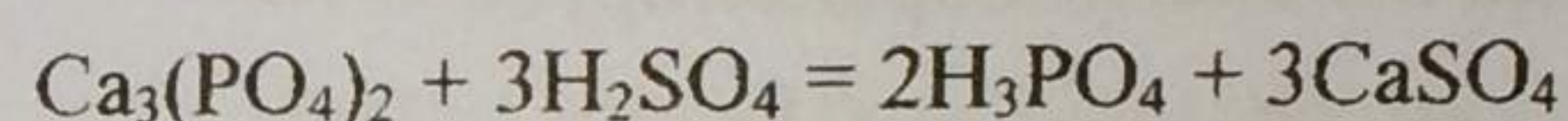
Фосфорноватистая кислота –  $\text{H}_3\text{PO}_2$  – одноосновная кислота. Степень окисления фосфора равна +1:



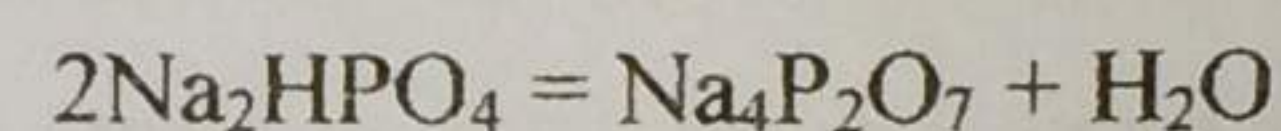
Фосфорноватая кислота –  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$  – четырехосновная кислота. Степень окисления фосфора равна +4:



2. Ортофосфорную кислоту получают из фосфата кальция действием на соль концентрированной серной кислоты

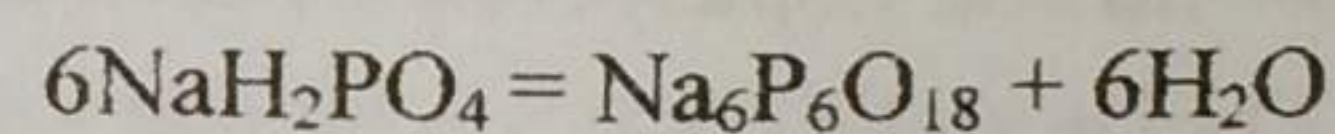


(допускается также вариант  $6\text{NaH}_2\text{PO}_4 = \text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18} + 6\text{H}_2\text{O}$ )



3. Аммофосы – это соли аммония и фосфорной кислоты (орто-, гидро и дигидрофосфаты аммония). Применяются как удобрения в сельском хозяйстве.

4. Гексаметафосфаты – это соли полимерной метафосфорной кислоты –  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ , образуются при термоллизе дигидрофосфата натрия при  $700^\circ\text{C}$



5. Исходя из коэффициентов в уравнении, находим формулу фосфоромолибдата аммония:  $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

#### Система оценивания

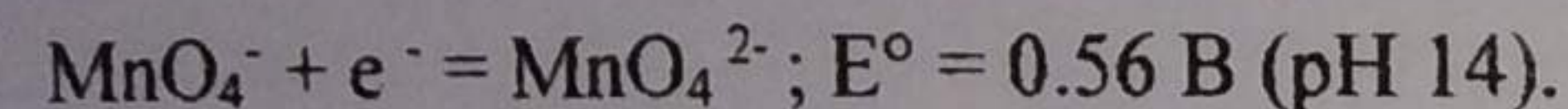
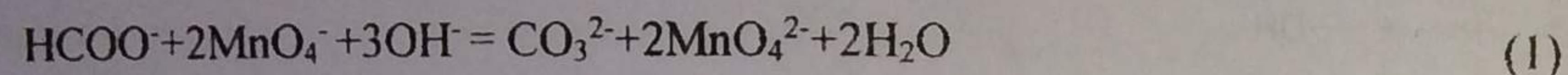
	Идентификация веществ – 8 веществ по 6 баллов	<b>48 баллов</b>
	Уравнения реакций – 12 уравнений по 1 баллу	<b>12 баллов</b>
<b>Ответы на теоретические вопросы:</b>		
1	Основность 3-х кислот и степень окисления фосфора в них – по 1 баллу каждая позиция	<b>6 баллов</b>
2	Получение фосфорной кислоты и термическое разложение фосфатов с уравнениями – по 2 балла (без уравнений – по 0.5 балла)	<b>6 баллов</b>
3	Аммофосы и их применение – по 2 балла	<b>4 балла</b>
4	Получение гексаметафосфата натрия (любой правильный ответ, уравнение не обязательно)	<b>2 балла</b>
5	Формула фосфоромолибдата аммония	<b>2 балла</b>
		<b>ИТОГО: 80 баллов</b>



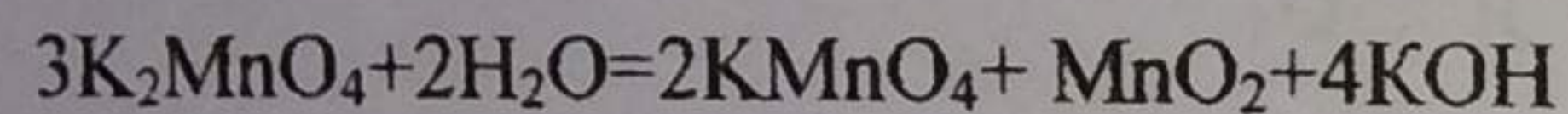
## Десятый класс

(Авторы: Валинурова Э.Р., Ширяева Р.Н.)

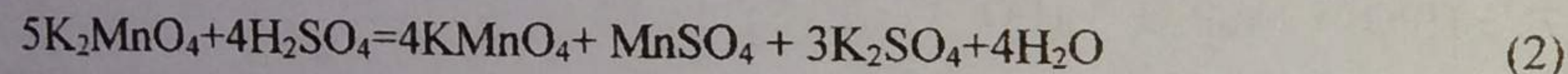
При взаимодействии смеси муравьиной и уксусной кислот с избытком перманганата калия в щелочной среде окисляется только формиат-ион по уравнению:



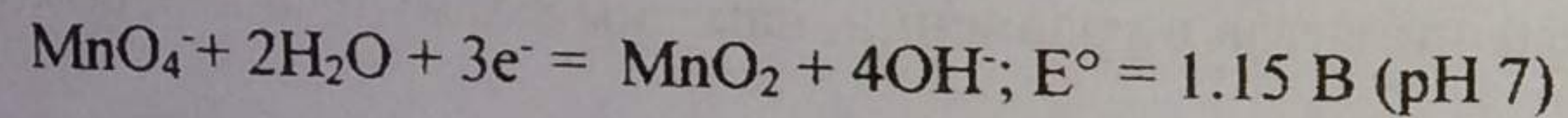
Необходимо создать сильно щелочную среду (pH > 12), т.к. в слабощелочной, нейтральной и слабокислой среде манганат калия диспропорционирует:



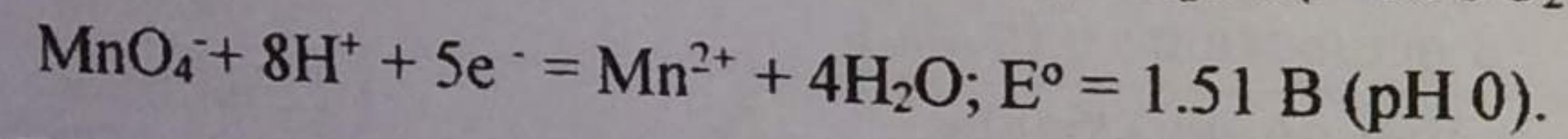
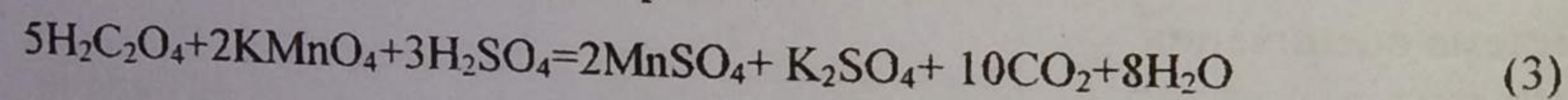
При последующей нейтрализации раствором серной кислоты происходит диспропорционирование манганата калия:



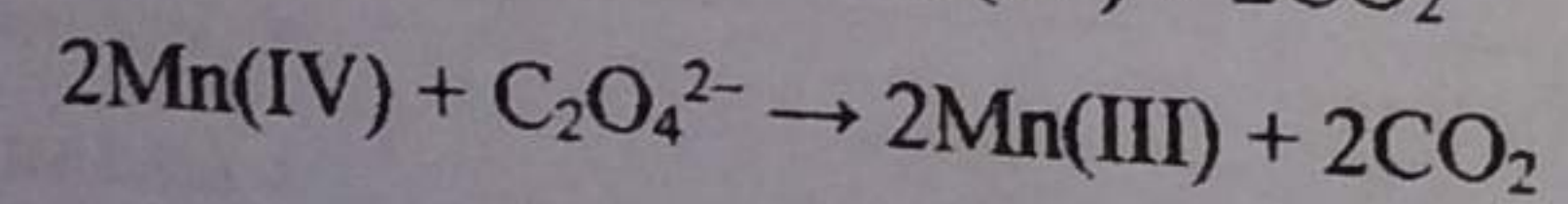
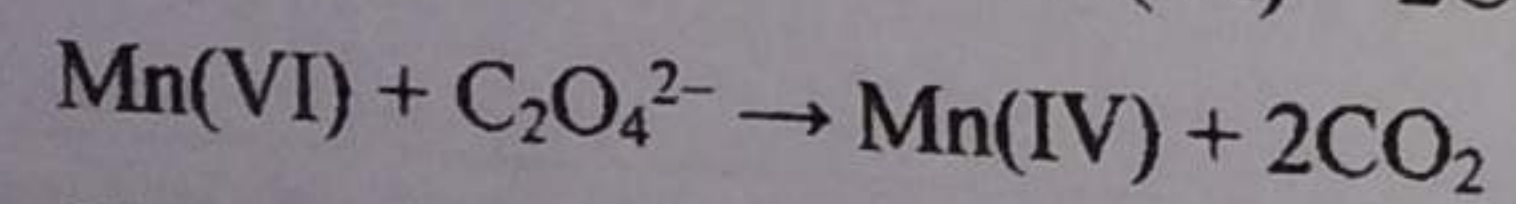
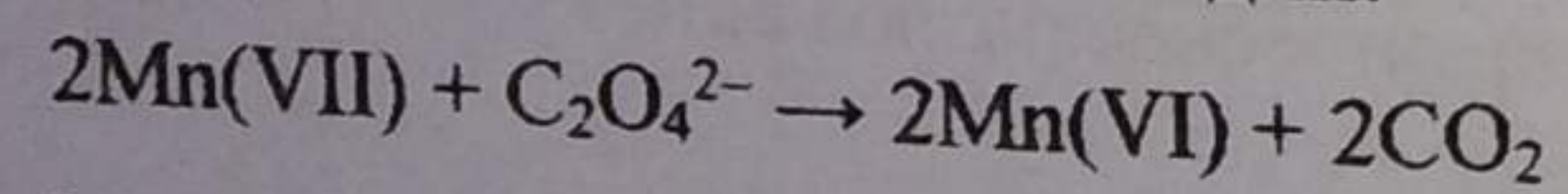
При действии на избыток перманганата калия щавелевой кислотой необходимо создать кислую среду (pH 1-2). В нейтральных растворах щавелевая кислота окисляется перманганатом только при 100 °С, а в щелочных средах реакция окисления не идет. Если кислотность раствора будет слишком низка, образуется осадок двуокиси марганца.



В сильноокислой среде проходит реакция:

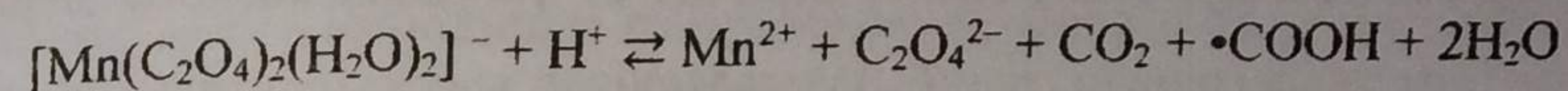


При титровании избытка щавелевой кислоты, т.е. при добавлении к избытку кислоты по каплям  $\text{KMnO}_4$  раствор обесцвечивается медленно. Механизм процесса сложный, протекает через несколько стадий:

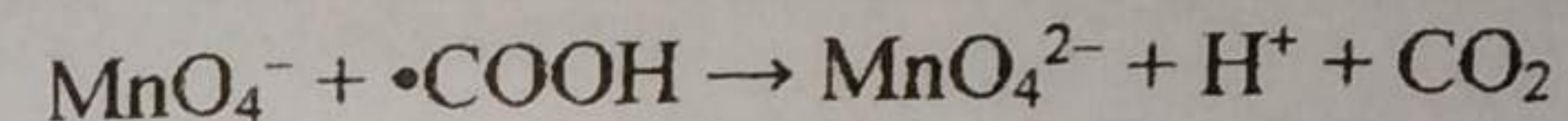


Образующийся по третьей реакции  $\text{Mn(III)}$  взаимодействует с оксалат-ионами с образованием ряда комплексов  $\text{MnC}_2\text{O}_4^+$ ,  $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ ,  $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ . Лимитирующей стадией, определяющей скорость восстановления  $\text{MnO}_4^-$  до  $\text{Mn(II)}$ , является процесс

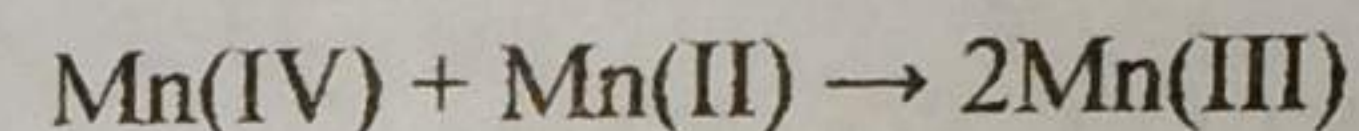
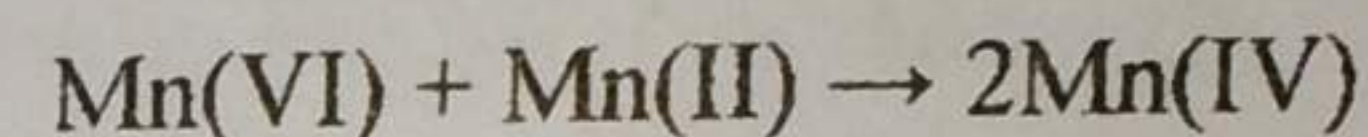
протонирования диоксалатного комплекса  $\text{Mn(III)}$ :



Затем карбоксильный радикал быстро реагирует с перманганатом:



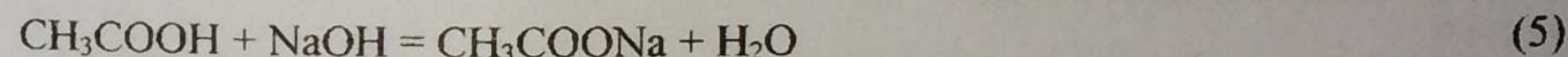
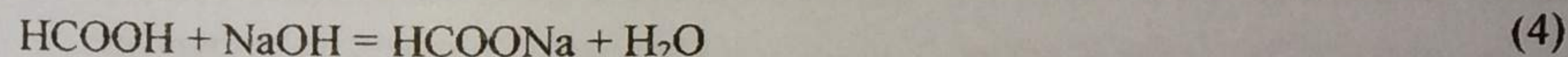
Ион манганата в кислом растворе в присутствии  $\text{Mn(II)}$  быстро восстанавливается до  $\text{Mn(III)}$ :



С накоплением в растворе ионов  $\text{Mn(II)}$ , реакция значительно ускоряется. Подобные процессы, в которых катализатор не вводится в систему, а является одним из продуктов реакции, называются автокаталитическими.

### Определение общей концентрации муравьиной и уксусной кислот методом кислотно-основного титрования.

Реакции, протекающие при титровании смеси кислот:



Так как обе кислоты являются одноосновными, то при титровании раствора их смеси на 1 моль каждой из них расходуется по 1 молю гидроксида натрия. Таким образом, количество израсходованного гидроксида натрия будет аддитивным (как и объем его раствора). Поэтому, если на титрование заданного объема раствора смеси кислот ( $V_k$ , мл) будет израсходовано  $V_{\text{NaOH}}$  мл раствора гидроксида натрия известной концентрации ( $C_{\text{NaOH}}$ , моль/л), то общее количество молей кислот составит:

$$v = (V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}}) \cdot V_k / (V_n \cdot 1000)$$

где  $V_{\text{NaOH}}$  – объем раствора гидроксида натрия, пошедший на титрование аликвоты, мл;  $C_{\text{NaOH}}$  – концентрация раствора гидроксида натрия, моль/л; 1000 – пересчетный коэффициент (для перевода объема из мл в л).

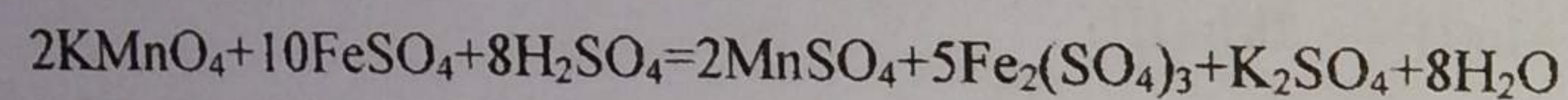
Содержание уксусной кислоты рассчитывают по разности между общим количеством кислот и количеством муравьиной кислоты.

### Ответы на теоретические вопросы:

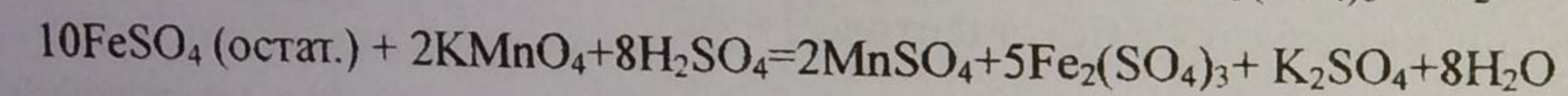
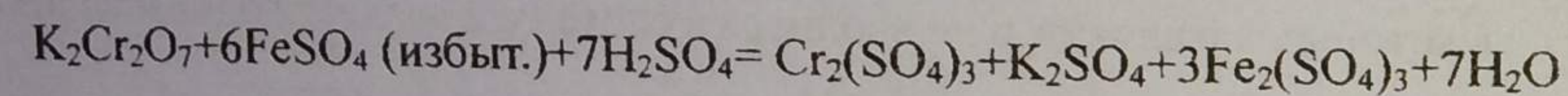
1. Реакция муравьиной кислоты с перманганатом калия относится к окислительно-восстановительным реакциям. В отличие от уксусной кислоты муравьиная кислота содержит альдегидную группу, проявляющую восстановительные свойства. Поэтому при титровании смеси муравьиной и уксусной кислот титруется только муравьиная кислота.

2. Перманганатометрическим титрованием определяют восстановители (методом прямого титрования), окислители – методом обратного титрования.

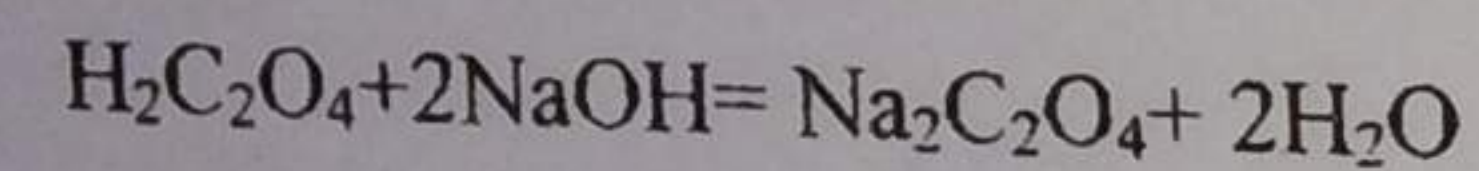
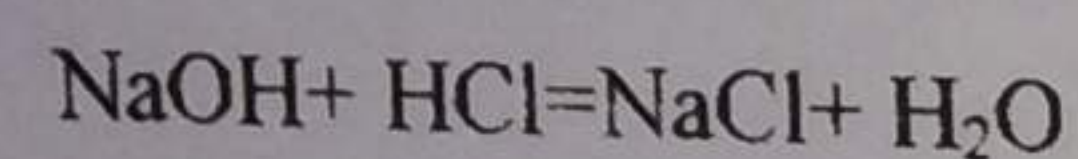
Прямое титрование:



Обратное титрование:



3. Стандартизацию раствора NaOH проводят по титрованному раствору хлороводородной кислоты или по шавелевой кислоте  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Также для этих целей можно использовать бензойную кислоту, гидрофталат калия.

4. Самым важным условием при титровании является правильный выбор индикатора. Интервал перехода окраски выбранного индикатора должен лежать в пределах скачка pH, наблюдаемого в данной системе (скачка титрования). А показатель титрования индикатора (середины области перехода индикатора) должен совпадать с pH в точке эквивалентности. При титровании слабых кислот сильными основаниями резкий скачок титрования наблюдается в интервале pH 7.7–10. В этот скачок титрования полностью или частично входят интервалы перехода фенолового красного, фенолфталеина, тимолфталеина, т.е. эти индикаторы пригодны для титрования в данном случае. При титровании смеси кислот в точке эквивалентности присутствуют две соли – ацетат натрия и формиат натрия, гидролиз которых обуславливает щелочную среду раствора. Поскольку точка эквивалентности при титровании смеси кислот находится в щелочной области, для ее фиксации необходимо использовать индикаторы с показателем

титрования (pT) больше 7. У фенолфталеина pT = 9, у метилового оранжевого pT = 4. Последний индикатор не подходит для кислотно-основного титрования данной смеси кислот.

### Система оценивания

1) Техника эксперимента оценивается, исходя из абсолютной погрешности объемов  $\text{KMnO}_4$  и NaOH, полученных участником, по сравнению с теоретическими, в соответствии со следующей таблицей:

$\Delta V(\text{KMnO}_4)$ , мл	Балл	$\Delta V(\text{NaOH})$ , мл	Балл
< 0.3	25	< 0.2	25
0.3–0.6	23	0.2–0.4	23
0.6–0.9	20	0.4–0.6	20
0.9–1.2	15	0.6–0.8	15
1.2–1.5	10	0.8–1.0	10
> 1.5	5	> 1.0	5

**Итого за технику эксперимента**

**50 баллов**

- 2) Правильность расчетов количества молей муравьиной и уксусной кислот по данным эксперимента (исходя из экспериментальных объемов титрантов, полученных участником) – по 1 баллу за каждую позицию **2 балла**
- 3) Уравнения р-ций 1 – 3 по 2 балла **6 баллов**  
Уравнения р-ций 4, 5 по 1 баллу **2 балла**
- 4) **Ответы на теоретические вопросы:**
- Вопрос 1: тип реакции и обоснование возможности определения муравьиной кислоты в присутствии уксусной **2 балла**
- Вопрос 2: 2 примера веществ и 2 уравнения по 1.5 балла **6 баллов**
- Вопрос 3: 2 примера веществ и 2 уравнения по 1.5 балла **6 баллов**
- Вопрос 4: обоснование применения фенолфталеина **6 баллов**
- ИТОГО: 80 баллов**

## Одиннадцатый класс

(Авторы: Базунова М.В., Валинурова Э.Р., Ширяева Р.Н.)

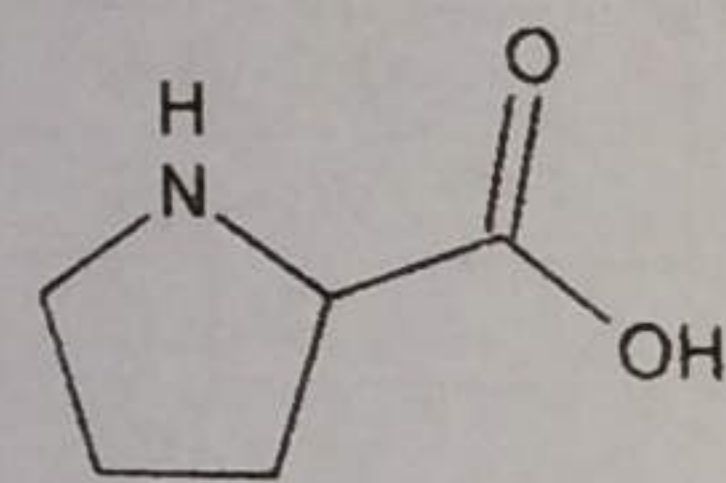
### Ответы:

1. Михаил Семёнович Цвет – русский ботаник-физиолог и биохимик растений. Создал хроматографический метод.

2. Выбор растворителя (подвижной фазы) определяется природой сорбента и свойствами разделяемых веществ.

3. Аргинин  $C_6H_{14}N_4O_2$ ,  $NH=C(NH_2)NH(CH_2)_3CH(NH_2)-COOH$

Лизин  $C_6H_{14}N_2O_2$ ,  $NH_2(CH_2)_4CH(NH_2)-COOH$



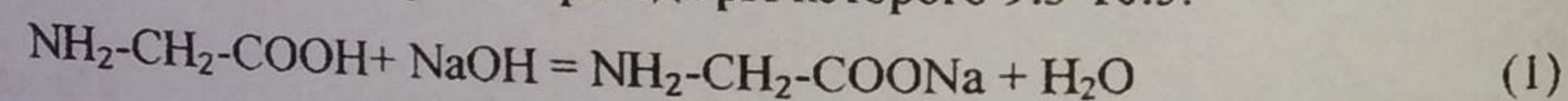
Пролин  $C_5H_9NO_2$ ,

Глицин  $C_2H_5NO_2$ ,  $NH_2-CH_2-COOH$

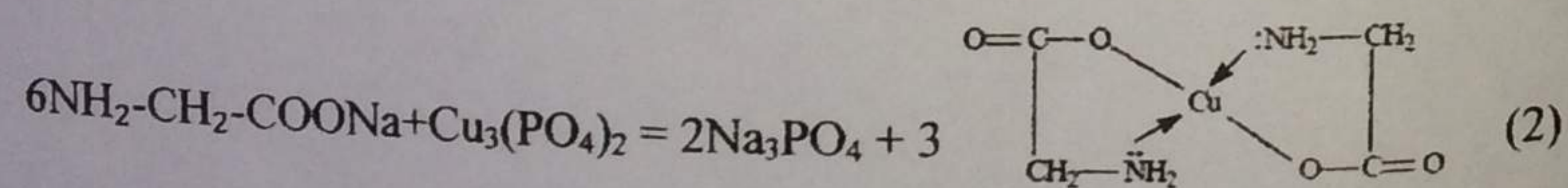
Лейцин  $C_6H_{13}NO_2$ ,  $(CH_3)_2CH-CH_2-CH(NH_2)-COOH$

Валин  $C_5H_{11}NO_2$ ,  $(CH_3)_2CH-CH(NH_2)-COOH$

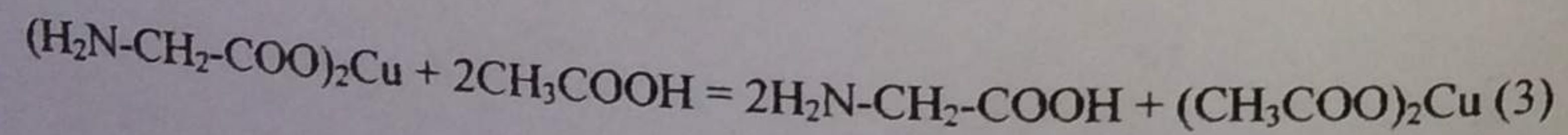
4. При добавлении щелочи к раствору аминокислоты образуется натриевая соль аминокислоты. Кислотность среды контролируем индикатором тимолфталейном. Интервал перехода pH которого 9.3-10.5.



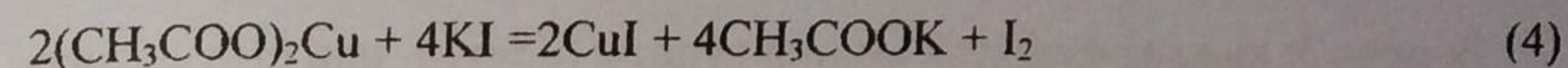
При добавлении к натриевой соли аминокислоты суспензии фосфата меди образуется растворимая в воде комплексная соль меди синего цвета.



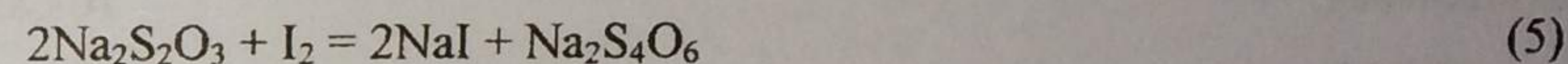
При добавлении к фильтрату концентрированной уксусной кислоты, образуется ацетат меди:



Под действием йодида калия в кислой среде, ион меди со степенью окисления +2 восстанавливается, образуется нерастворимый йодид меди и свободный йод:



Количество выделившегося свободного йода ( $1/2 I_2$ ) эквивалентно количеству медных солей аминокислот, а следовательно, в 2 раза меньше количества азота аминокислот. Концентрацию свободного йода определяют титрованием выделившегося йода раствором тиосульфата натрия:



### Система оценивания

1) Правильность идентификации 3-х аминокислот:  
по 5 баллов каждая 15 баллов

2) Техника выполнения определения содержания аминного азота оценивается, исходя из абсолютной погрешности объема  $Na_2S_2O_3$ , полученного участником, по сравнению с теоретическим, в соответствии со следующей таблицей:

$\Delta V(Na_2S_2O_3)$ , мл	Балл
< 0.3	40
0.3–0.6	35
0.6–0.9	30
0.9–1.2	25
1.2–1.5	20
1.5–2.0	15
> 2.0	10

3) Правильность расчета суммарного аминного азота (исходя из экспериментального объема титранта, полученного участником) 5 баллов

4) Ответы на теоретические вопросы:

Вопрос 1 2 балла

Вопрос 2 2 балла

Вопрос 3: каждая формула аминокислоты (брутто- или структурная)  
по 1 баллу 6 баллов

Вопрос 4: 5 уравнений реакций по 2 балла (уравнения 1 и 2 могут  
быть объединены, уравнения 3 и 4 могут быть объединены -- в этих слу-  
чаях проставляется полный балл; в уравнении 2 структурная формула не-  
обязательна) 10 баллов

**ИТОГО 80 баллов**