

19<sup>th</sup> – 29<sup>th</sup> July 2018  
Bratislava, SLOVAKIA  
Prague, CZECH REPUBLIC

---

[www.50icho.eu](http://www.50icho.eu)

## ЗАДАНИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА

Country:	
Name as in passport:	
Student code:	
Language:	



## 50<sup>th</sup> IChO 2018

International Chemistry Olympiad  
SLOVAKIA & CZECH REPUBLIC

BACK TO WHERE IT ALL BEGAN



## Содержание

Общие указания.....	2
Физические константы, формулы и уравнения.....	3
Задача 1. ДНК.....	5
Задача 2. Репатриация останков в средние века.....	10
Задача 3. Развитие электрического транспорта.....	17
Задача 4. Колоночная хроматография радиоактивной меди.....	23
Задача 5. Богемский гранат.....	27
Задача 6. Грибочки.....	33
Задача 7. Цидофовир.....	38
Задача 8. Кариофиллен.....	46



## Общие указания

- Данный комплект заданий теоретического тура содержит 53 страницы.
- Начинайте работу после команды «Старт» («**Start**»).
- На выполнение заданий вам дается **5 часов**.
- Все результаты и ответы должны быть аккуратно записаны **ручкой в специально отведенные для этого ячейки**. Ответы, записанные в любом другом месте, оцениваться не будут.
- Вам выдано 3 листа бумаги для черновиков. Если Вам требуются дополнительные место для черновиков, используйте обратные стороны листов данного комплекта. **Помните, что черновики оцениваться не будут.**
- Таблица периодической системы элементов и видимый спектр не являются частью данного комплекта заданий. Они предоставлены Вам отдельно.
- Используйте только выданные Вам ручку и калькулятор.
- Вы может попросить **официальную английскую версию** только для уточнения текста.
- Если Вам требуется выйти (в туалет или попить воды), помашите синей карточкой IChO. Наблюдатель подойдет, чтобы сопроводить Вас.
- Наблюдатель сделает объявление за 30 минут до конца тура.
- Вы должны немедленно прекратить работать после того, как прозвучит команда «Стоп» («**Stop**»). Если Вы не прекратите писать в течение  $\frac{1}{2}$  минуты, Ваш результат за теоретический тур будет аннулирован.
- После того, как прозвучит команда «Стоп» («**Stop**»), поместите данный комплект заданий обратно в Ваш конверт и ждите на своем месте. Наблюдатель подойдет к Вам, чтобы забрать конверт.



## Физические константы, формулы и уравнения

Постоянная Авогадро:	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Универсальная газовая постоянная:	$R = 8.314 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$
Скорость света:	$c = 2.998 \times 10^8 \text{ м с}^{-1}$
Постоянная Планка:	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Дж с}$
Постоянная Фарадея:	$F = 9.6485 \times 10^4 \text{ Кл моль}^{-1}$
Стандартное давление:	$p^\circ = 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$
Нормальное (атмосферное) давление:	$P_{\text{атм}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Па}$
Ноль по шкале Цельсия:	273.15 K
Масса электрона:	$m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ кг}$
Атомная единица массы:	$1 \text{ а.е.м.} = 1.6605 \times 10^{-27} \text{ кг}$
Ангстрем:	$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$
Электронвольт:	$1 \text{ эВ} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ Дж}$
Ватт:	$1 \text{ Вт} = 1 \text{ Дж с}^{-1}$

Уравнение идеального газа:	$pV = nRT$
Первый закон термодинамики:	$\Delta U = q + W$
Мощность электрического устройства:	$P = UI$ где $U$ – напряжение, $I$ - сила тока
Энтальпия:	$H = U + pV$
Энергия Гиббса:	$G = H - TS$

Коэффициент $Q$ для реакции $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$ :	$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$
	$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -zFE_{\text{ячейки}}^\circ$
	$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$

Изменение энтропии:	$\Delta S = \frac{q_{\text{обр}}}{T}$ где $q_{\text{обр}}$ - теплота обратимого процесса
---------------------	---

Теплота нагревания при постоянной мольной теплоемкости $c_m$ :	$\Delta q = n c_m \Delta T$ где $c_m$ – мольная теплоемкость
---	---



Уравнение изобары Вант-Гоффа: 
$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H_m}{RT^2} \Rightarrow \ln \left( \frac{K_2}{K_1} \right) = -\frac{\Delta_r H_m}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Уравнение Гендерсона-Хассельбальха: 
$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Уравнение Нернста-Петерса: 
$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

Энергия фотона: 
$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Взаимосвязь между энергией  $E$  в эВ и в Дж: 
$$E/\text{eV} = \frac{E/\text{J}}{q_e/C}$$

Закон Ламберта-Бера: 
$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon l c$$

Волновое число: 
$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Приведенная масса  $\mu$  молекулы AX: 
$$\mu = \frac{m_A m_X}{m_A + m_X}$$

Энергия гармонического осциллятора: 
$$E_n = h\nu \left( n + \frac{1}{2} \right)$$

Уравнение Аррениуса: 
$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Интегральные кинетические уравнения:

0-й порядок: 
$$[A] = [A]_0 - kt$$

1-й порядок: 
$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

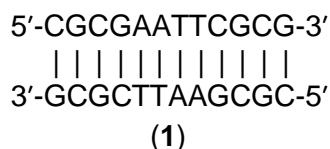
2-й порядок: 
$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$



Теоретическая задача 1  7% of the total	Question	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	Total
	Points	5	5	4	12	12	24	<b>62</b>
	Score							

## Задача 1. ДНК

Палиндромные последовательности составляют интересный класс молекул ДНК. В двуцепочечных палиндромных ДНК (dsДНК) последовательность оснований одной из цепей, прочитанная в направлении 5'→3', в точности соответствует последовательности 5'→3' комплементарной цепи. Таким образом, палиндромная dsДНК состоит из двух идентичных цепей, комплементарных друг другу. Рассмотрим в качестве примера так называемый додекануклеотид Дрю-Дикерсона (1):



- 1.1 Сколько существует различных палиндромных двуцепочечных додекануклеотидов ДНК (то есть dsДНК, состоящих из 12 пар оснований)?

- 1.2 Сколько существует различных палиндромных двуцепочечных ундекануклеотидов ДНК (то есть dsДНК, состоящих из 11 пар оснований)?

Температура плавления dsДНК,  $T_m$ , - это температура, при которой 50% исходных двуцепочечных ДНК диссоциируют на индивидуальные цепочки.

- 1.3 Рассмотрите додекануклеотид Дрю-Дикерсона (1). Считайте, что пара нуклеотидов G–C вносит больший вклад в стабильность двуцепочечной ДНК, чем пара A–T. Какова вероятность того, что значение  $T_m$  возрастет в результате случайной замены одной произвольной пары в додекануклеотиде на пару G–C?

Вероятность



Проанализируем термодинамику образования двуцепочечной ДНК из индивидуальных цепей и зависимость термодинамических параметров от длины цепи ДНК и температуры. Равновесные константы ассоциации индивидуальных цепочек с образованием dsДНК различаются для палиндромной и непалиндромной dsДНК. Считайте, что раствор dsДНК с начальной концентрацией  $c_{\text{init}} = 1.00 \times 10^{-6}$  моль $\times$ дм $^{-3}$  нагрели до  $T_m$  и дождалась установления равновесия.

- 1.4 Рассчитайте равновесную константу **ассоциации** индивидуальных цепочек при  $T_m$  для непалиндромной и палиндромной ДНК.

Непалиндромная dsДНК

Расчеты:

$K =$

Палиндромная dsДНК

Расчеты:

$K =$



Было установлено, что в определенном интервале экспериментальных условий вклад в свободную энергию Гиббса ассоциации двух индивидуальных цепей с образованием dsДНК составляет  $-6.07 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  на одну пару G–C и  $-1.30 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  на одну пару A–T, присутствующих в dsДНК.

- 1.5 Сколько пар оснований должно присутствовать в **самом коротком** олигонуклеотиде dsДНК,  $T_m$  которого превышает 330 K? В расчетах используйте при этой температуре  $T_m$  следующие значения равновесных констант ассоциации индивидуальных цепей ДНК с образованием dsДНК:  $K_{\text{нп}} = 1.00 \times 10^6$  для непалиндромной dsДНК,  $K_{\text{п}} = 1.00 \times 10^5$  для палиндромной dsДНК. Каким будет этот самый короткий олигонуклеотид: палиндромным или непалиндромным?

Расчет числа пар оснований:

Необходимая длина непалиндромной dsДНК:

Необходимая длина палиндромной dsДНК:

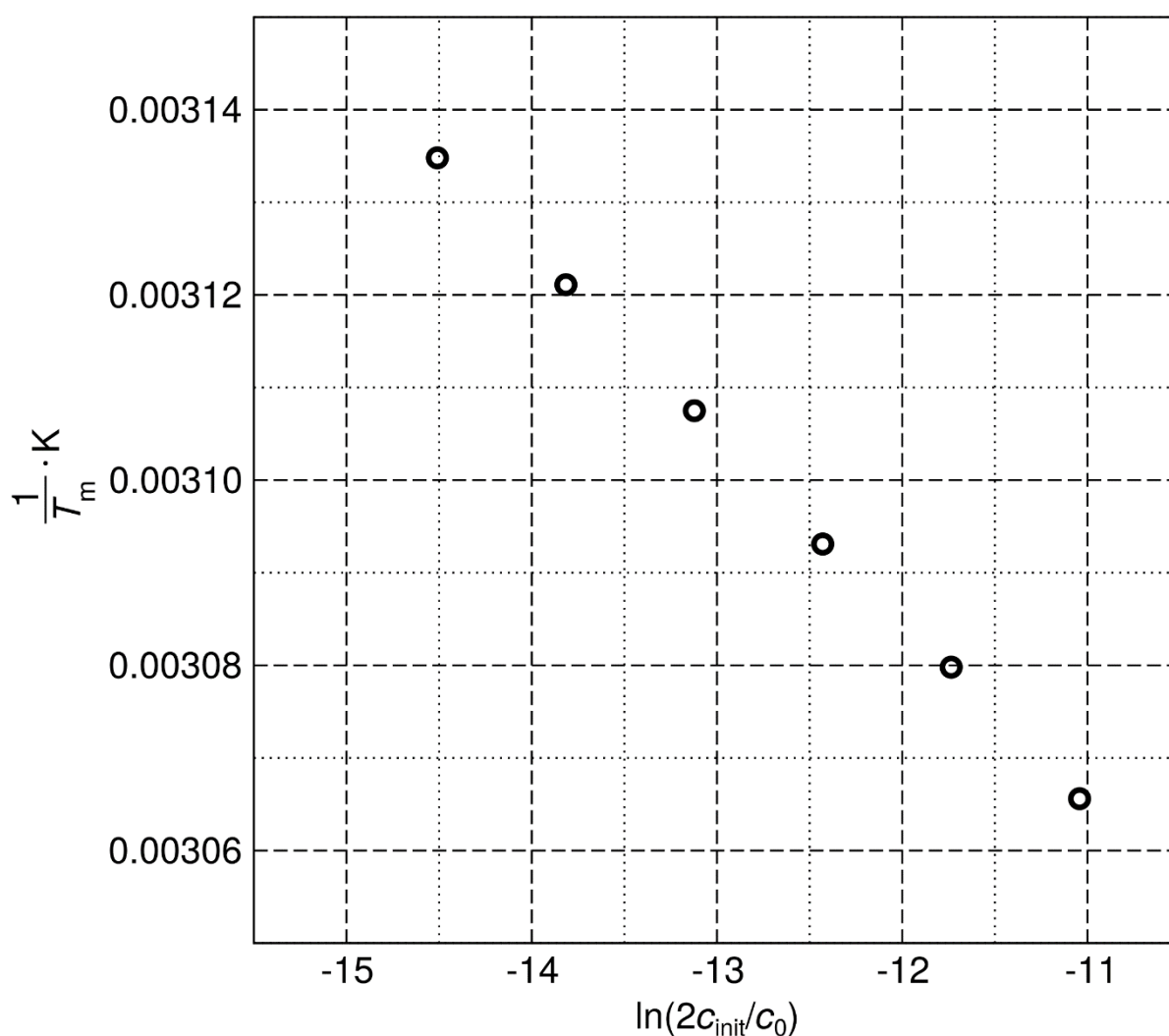




Самый короткий олигонуклеотид является

- палиндромным (П)  
 непалиндромным (НП)

Наконец, уйдем от упрощенного представления об индивидуальном вкладе пар оснований в **ассоциацию** цепей ДНК. Свободная энергия Гиббса этого процесса зависит от температуры. Ниже представлена зависимость величины, обратной  $T_m$ , для додекануклеотида Дрю-Дикерсона (**1**) от логарифма исходной концентрации двуцепочечной dsДНК  $c_{init}$ . (Примечание: стандартная концентрация  $c_0 = 1$  моль $\times$ дм $^{-3}$ .)



$c_{init} / 10^{-6}$ , моль $\times$ дм $^{-3}$	0.25	0.50	1.00	2.0	4.0	8.0
$T_m / K$	319.0	320.4	321.8	323.3	324.7	326.2



- 1.6 Рассчитайте стандартную энтальпию  $\Delta H^\circ$  и стандартную энтропию  $\Delta S^\circ$  ассоциации индивидуальных цепей ДНК с образованием палиндромного двуцепочечного олигонуклеотида Дрю-Дикерсона (1). Предположите, что  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  не зависят от температуры.

Расчеты:



Теоретическая Задача 2  8 баллов	Вопрос	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	Всего
	Очки	1	4	4	2	6	10	17	14	<b>58</b>
	Результат									

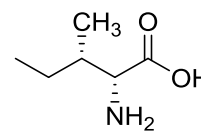
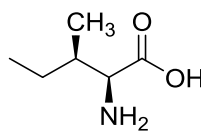
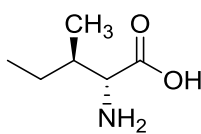
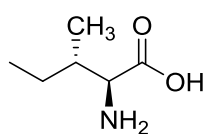
## Задача 2. Репатриация останков в средние века

При обычных температурах рацемизация протекает медленно, поэтому ее можно использовать для определения возраста биологических объектов и, даже более, температурных условий их хранения. Рассмотрим в качестве примера L-изолейцин (L-Ile) ((2S,3S)-2-амино-3-метилпентановая кислота). Он изомеризуется по  $\alpha$ -атому углерода с образованием (2R,3S)-2-амино-3-метилпентановой кислоты, также известной как D-алло-изолейцин. Поскольку конфигурация меняется только у одного из двух стереоцентров, этот процесс называют не рацемизацией, а эпимеризацией.

2.1 Укажите все правильные утверждения.

- D-алло-изолейцин и L-изолейцин имеют одинаковое удельное оптическое вращение, но разные температуры плавления.
- D-алло-изолейцин и L-изолейцин имеют одинаковое по модулю, но противоположное по знаку удельное оптическое вращение. Температура плавления у них одинаковая.
- D-алло-изолейцин и L-изолейцин имеют разное удельное оптическое вращение, но одинаковые температуры плавления.
- D-алло-изолейцин и L-изолейцин имеют разное удельное оптическое вращение и разные температуры плавления.
- D-алло-изолейцин оптически неактивен.

2.2 Соотнесите структурные формулы с стереохимическими индексами. Впишите соответствующие буквы в ячейки.



- |                          |                          |
|--------------------------|--------------------------|
| <input type="checkbox"/> | 2S,3R (L-алло-изолейцин) |
| <input type="checkbox"/> | 2R,3S (D-алло-изолейцин) |
| <input type="checkbox"/> | 2S,3S (L-изолейцин)      |
| <input type="checkbox"/> | 2R,3R (D-изолейцин)      |



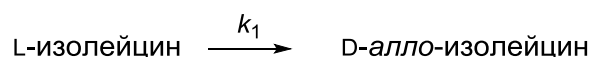
- 2.3 Константа равновесия  $K_{\text{эп}}$  для эпимеризации L-изолейцина равна 1.38 при 374 К. Приняв за 0 молярную энергию Гиббса L-изолейцина,  $G_m^\circ = 0$  кДж·моль<sup>-1</sup>, определите молярные энергии Гиббса для всех структур **A–D** из вопроса 2.2 при 374 К.

<b>A</b>	кДж·моль <sup>-1</sup>
<b>B</b>	кДж·моль <sup>-1</sup>
<b>C</b>	кДж·моль <sup>-1</sup>
<b>D</b>	кДж·моль <sup>-1</sup>

- 2.4 Если учитывать все стереоцентры, то чему равно максимально возможное число стереоизомеров трипептида Ile-Ile-Ile?

Число стереоизомеров =

В начале эпимеризации можно пренебречь обратной реакцией, тогда процесс является реакцией первого порядка:



Значения константы скорости для этой реакции при температурах 374 К и 421 К равны:  $k_1(374 \text{ K}) = 9.02 \times 10^{-5} \text{ ч}^{-1}$ ,  $k_1(421 \text{ K}) = 1.18 \times 10^{-2} \text{ ч}^{-1}$ .

В последующих расчетах используйте обозначение [L] для концентрации L-изолейцина и [D] для D-алло-изолейцина.

Определим величину диастереомерного избытка  $de$  следующим образом:

$$de = \frac{[L] - [D]}{[L] + [D]} \times 100(\%).$$



- 2.5 L-изолейцин кипятили в течение 1943 часов при 374 К. Чему равен  $d_e$  (с тремя значащими цифрами) для L-изолейцина: а) до кипячения, б) после кипячения?

а) До кипячения

Расчет:

$d_e =$             % (с тремя значащими цифрами)

б) После кипячения:

Расчет:

$d_e =$             % (с тремя значащими цифрами)

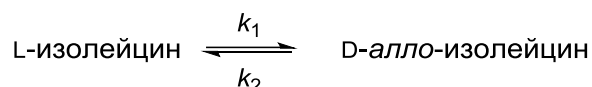
- 2.6 Сколько лет потребуется для превращения 10% L-изолейцина в D-алло-изолейцин при 298 К?

Расчет:



$t =$                     лет

На самом деле обратной реакцией пренебрегать нельзя. Правильная кинетическая схема имеет вид:



Определим отклонение текущей концентрации L-изолейцина от равновесного значения  $[L]_{\text{равн}}$

$$x = [L] - [L]_{\text{равн}}$$

Можно доказать, что зависимость  $x$  от времени имеет вид:

$$x = x(0) \times e^{-(k_1 + k_2)t},$$

где  $x(0)$  – начальное отклонение от равновесия, при  $t = 0$  ч.

2.7 Раствор L-изолейцина с концентрацией  $1.00 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$  кипятили в течение 1943 часов при 374 К. Константа скорости прямой реакции:  $k_1(374 \text{ К}) = 9.02 \times 10^{-5} \text{ ч}^{-1}$ , константа равновесия эпимеризации L-изолейцина:  $K_{\text{эп}} = 1.38$  при 374 К. В последующих расчетах используйте обозначение  $[L]$  для концентрации L-изолейцина и  $[D]$  для концентрации D-алло-изолейцина. Определите (с точностью три значащие цифры): а)  $[L]_{\text{равн}}$ , б) диастереомерный избыток ( $de$ ) после кипячения.

а) Расчет:

$[L]_{\text{равн}} =$                     моль  $\text{дм}^{-3}$

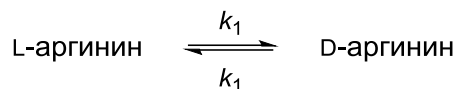


b) Расчет:

$d_e =$             % (с тремя значащими цифрами)



Аминокислоты с единственным хиральным центром, такие как L-аргинин, рацемизируются:



Зависимость концентраций от времени для этой кинетической схемы имеет вид:

$$\ln \frac{1 + \frac{[D]}{[L]}}{1 - \frac{[D]}{[L]}} = 2k_1 t + C$$

где [D] и [L] – текущие концентрации D- и L-аргинина в момент времени  $t$ ,  $k_1$  – константа скорости, величина  $C$  не зависит от времени и определяется только начальными концентрациями.

Римский император Лотар III скончался во время своей поездки на Сицилию в 1137 году. Чтобы облегчить репатриацию останков, его тело сразу же после смерти прокипятили в воде (373 К) в течение некоторого времени. Найдем это время. Известно, что константа скорости рацемизации аргинина в составе белка при 373 К и pH = 7 равна  $k_1 = 5.10 \times 10^{-3} \text{ ч}^{-1}$ .

Для определения изомерного состава аргинина в костях Лотара необходимо перевести аргинин в раствор. Для этого уже в наше время кости гидролизovali в сильноокислой среде в течение 4 часов при 383 К. Отношение концентраций оптических изомеров после этого составило  $\frac{[D]}{[L]} = 0.090$ . Тело жены Лотара, Ричензы, после ее смерти, не кипятили. Ее кости в наше время гидролизovali с помощью такой же процедуры, как и кости Лотара, после чего измерили отношение концентраций изомеров:  $\frac{[D]}{[L]} = 0.059$ . (Обратите внимание, что при кислотном гидролизе рацемизация происходит с константой скорости  $k'_1$ , отличной от  $k_1$ ).

2.8 Сколько часов кипятили тело римского императора Лотара III в 1137 году?

**Внимание:** Естественная рацемизация аргинина – чрезвычайно медленный процесс при температурах, при которых тела находятся в могилах. Поскольку обоим телам всего около 880 лет, мы можем пренебречь природной рацемизацией за это время.

Расчет:





$t_{\text{кипячения}} =$  ч



<b>Теоретическая задача 3</b>  8 баллов	Вопрос	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6
	Макс.	2	6	7	3	7	8
	Очки						
	Вопрос	3.7	3.8	3.9	3.10	3.11	<b>Всего</b>
	Макс.	6	10	5	2	6	<b>62</b>
	Очки						

### Задача 3. Развитие электрического транспорта

Современные средства передвижения работают на сгорании ископаемого топлива несмотря на то, что КПД двигателей внутреннего сгорания ограничен и обычно находится в диапазоне от 20 до 40%.

3.1 Отметьте способы, которыми можно увеличить КПД теплового двигателя:

- Усилить трение между подвижными частями двигателя
- Увеличить температуру сгорания топлива в двигателе
- Сузить температурный интервал работы двигателя
- Увеличить рабочее давление газа

Использование водородных топливных элементов может увеличить КПД двигателя в машинах будущего – например, элементов, работающих на водороде.

3.2 Стандартная энтальпия образования жидкой воды равна  $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}) = -285.84$  кДж·моль<sup>-1</sup>, стандартная энтальпия сгорания изооктана равна  $\Delta_c H^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}, \text{ж}) = -5065.08$  кДж·моль<sup>-1</sup> (оба значения при 323.15 К). Рассчитайте удельные (на единицу массы) теплоты сгорания чистых жидкого изооктана и газообразного водорода при температуре 323.15 К.



$$\Delta_c H_{\text{уд}}^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}) =$$

$$\Delta_c H_{\text{уд}}^\circ(\text{H}_2) =$$

- 3.3 Рассчитайте стандартную ЭДС топливного элемента, работающего на водороде и кислороде и производящего жидкую воду. Оба газа считайте идеальными и находящимися при давлении 100 кПа и температуре 323.15 К. При указанной температуре стандартные энтропии веществ таковы:  $S^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}) = 70 \text{ Дж} \times \text{К}^{-1} \times \text{моль}^{-1}$ ,  $S^\circ(\text{H}_2, \text{г}) = 131 \text{ Дж} \times \text{К}^{-1} \times \text{моль}^{-1}$ ,  $S^\circ(\text{O}_2, \text{г}) = 205 \text{ Дж} \times \text{К}^{-1} \times \text{моль}^{-1}$ .

Расчеты:

$$\text{ЭДС} = \quad \text{В}$$

- 3.4 Рассчитайте предельный теоретический КПД ( $\eta$ ) топливного элемента, производящего жидкую воду при 353.15 К. При этой температуре энтальпия образования воды равна  $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}) = -281.64 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$ , а энергия Гиббса реакции равна  $\Delta_r G^\circ = -225.85 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$ .

$$\eta = \quad \%$$



- 3.5 Электролизер с полимерной мембраной работает при напряжении 2.00 В и подключен к ветряной энергетической установке мощностью 10.0 МВт, работавшей с 10 вечера до 6 утра. В результате электролиза образовалось 1090 кг чистого водорода. Рассчитайте выход электролиза по току, который равен отношению массы образовавшегося водорода к его максимальной теоретической массе.

Расчеты:

Выход электролиза =                      %

- 3.6 Рассчитайте массу водорода, которая необходима, чтобы преодолеть расстояние между Прагой и Братиславой (330 км) со средней скоростью 100 км/ч на электромобиле, оснащенный двигателем с максимальной выходной мощностью 310 кВт, работающем на уровне 15% от максимальной мощности. Примите, что КПД водородного топливного элемента равен 75%, а КПД самого двигателя - 95%. Энергия Гиббса реакции сгорания водорода равна  $\Delta_r G = -226 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$ .

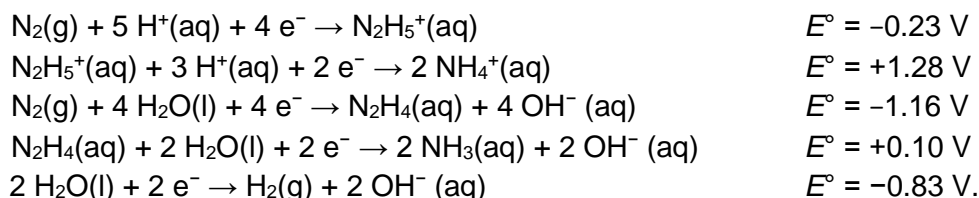
Расчеты:

$m =$                       кг

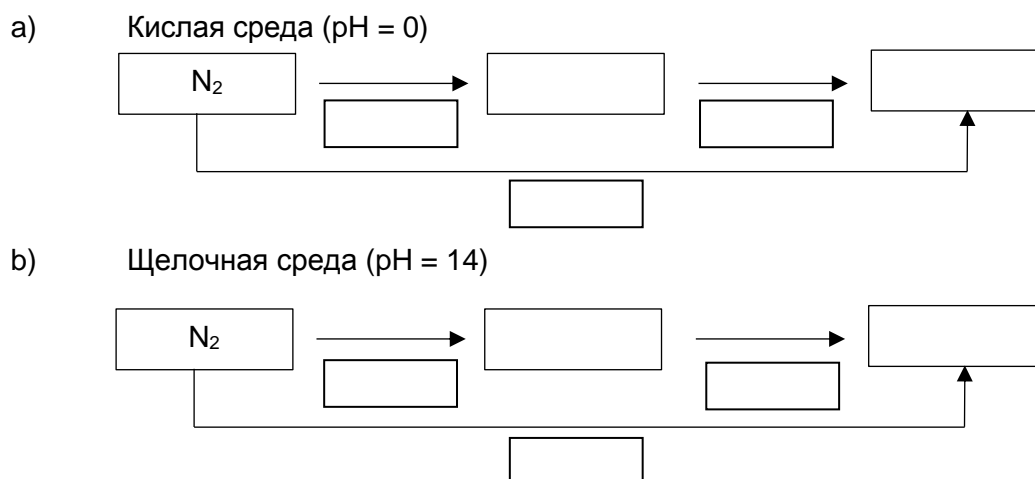


Низкая эффективность получения водорода и небезопасность его хранения препятствуют развитию водородного транспорта. Топливные элементы на гидразине ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) являются заманчивой альтернативой.

Даны стандартные электродные потенциалы (Примечание: *aq* – водн., *l* – жидк., *g* – газ, *V* – Вольт):



3.7 Заполните ячейки в нижеприведенных диаграммах Латимера, указав в нужных ячейках аммиак и гидразин в форме, соответствующей среде, и написав у каждой стрелки значение соответствующего потенциала. Приведите вычисления.



Расчеты:



Образование аммиака в топливных элементах крайне нежелательно из-за его токсичности, запаха и влияния на окружающую среду.

3.8 Напишите уравнения реакций разложения гидразина в щелочной среде на: i) аммиак и азот; ii) азот и водород. Рассчитайте константы равновесия этих реакций при  $T = 298.15$  К.

Уравнения разложения гидразина:

i)

ii)

Расчеты:

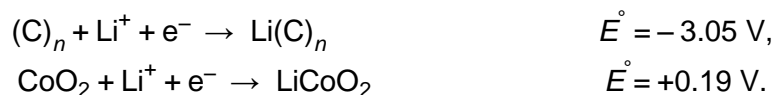
i) Превращение гидразина в  $\text{NH}_3$  и  $\text{N}_2$  в щелочной среде:

$K =$

ii) Превращение гидразина в  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$  в щелочной среде:

$K =$

Перезаряжаемые литиевые батареи являются альтернативой топливным элементам. В литий-ионных батареях обычно используется графитовый электрод с интеркалированным литием. Другим электродом является оксид кобальта, способный обратимо связывать литий в ходе заряда и разряда батареи. Электродные полуреакции для такого элемента могут быть условно записаны так:





3.9 Запишите реакцию **разряда** литий-ионного элемента, описанного выше. Укажите степени окисления атомов кобальта.

3.10 Отметьте галочками верные утверждения касательно **разряда** литиевого элемента, описанного в п. 3.9:

- |                                 |                          |       |                          |  |
|---------------------------------|--------------------------|-------|--------------------------|--|
| Li(C) <sub>n</sub> электрод это | <input type="checkbox"/> | Катод | <input type="checkbox"/> | Потому что на нем восстанавливаются ионы лития.    |
|                                 | <input type="checkbox"/> | Анод  | <input type="checkbox"/> | Потому что на нем окисляются атомы лития.          |
| LiCoO <sub>2</sub> электрод это | <input type="checkbox"/> | Катод | <input type="checkbox"/> | Потому что на нем восстанавливаются ионы кобальта. |
|                                 | <input type="checkbox"/> | Анод  | <input type="checkbox"/> | Потому что на нем окисляются ионы кобальта.        |

3.11 Предположим, что для получения батареи, способной отдать во внешнюю цепь один электрон, достаточно одного фрагмента C<sub>6</sub>, одной частицы CoO<sub>2</sub> и одного атома Li. Используя стандартную ЭДС, рассчитайте удельную емкость батареи (в мА×ч/г) и плотность энергии (в кВт×ч/кг) для такой батареи.

Расчеты:

Удельная емкость ( $c_{q,s}$ ) = \_\_\_\_\_ мА×ч/г

Расчеты:

Плотность энергии ( $\rho_{el}$ ) = \_\_\_\_\_ кВт×ч/кг

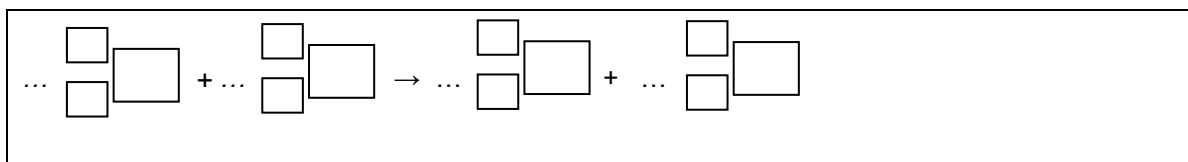


Теоретическая Задача 4  6 баллов	Вопрос	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	Всего
	Очки	2	5	1	2	7	2	3	2	24
	Баллы									

## Задача 4. Колоночная хроматография радиоактивной меди

Нуклид  $^{64}\text{Cu}$  для позитронной эмиссионной томографии получают путем бомбардировки цинковой мишени ядрами дейтерия (в дальнейшем такую мишень после бомбардировки будем называть активированной мишенью).

- 4.1 Запишите уравнение ядерной реакции образования  $^{64}\text{Cu}$ , протекающей при бомбардировке соединений  $^{64}\text{Zn}$  ядрами дейтерия. Укажите в соответствующих квадратах массовые и зарядовые числа всех частиц. Заряды ионов не указывайте.



Активированную мишень растворяют в концентрированной соляной кислоте ( $\text{HCl}$  (водн.)), при этом образуется смесь, содержащая ионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и их хлоридные комплексы.

- 4.2 Рассчитайте суммарную мольную долю всех отрицательно заряженных частиц, содержащих медь, по отношению к количеству меди, образовавшейся при активации цинковой мишени. Примите, что  $[\text{Cl}^-] = 4$  моль·дм $^{-3}$ . Величины суммарных констант устойчивости,  $\beta$ , приведены в таблице 1.

Перед началом вычислений укажите в квадратиках заряды приведенных частиц:

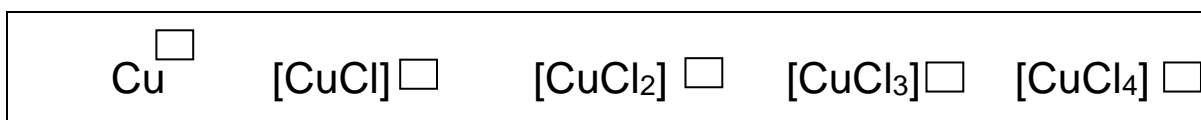


Таблица 1. Величины суммарных констант устойчивости  $\beta$  для частиц, содержащих  $\text{Cu}$  (заряды в формуле частиц не указаны).  $\beta_i = \frac{[\text{CuCl}_i]}{[\text{Cu}][\text{Cl}]^i}$ ,

	величина $i$ в $[\text{CuCl}_i]$			
	1	2	3	4
$\beta_i$	2.36	1.49	0.690	0.055





Вычисления:

Мольная доля =

(приведите ответ с двумя цифрами после запятой)

Смесь, содержащую ионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и их хлоридные комплексы разделяют с помощью анионита. Сначала сухую ионообменную смолу в  $\text{OH}^-$ -форме обрабатывают водой для набухания, после чего суспензию набухшей смолы переносят в колонку. Для замещения всех ионообменных центров на ионы  $\text{Cl}^-$  (т.е. получения анионита в  $\text{Cl}^-$ -форме), смолу в колонке промывают сначала соляной кислотой, а затем деионизованной водой для удаления всех не связанных ионов  $\text{Cl}^-$ .

4.3 Перед обработкой соляной кислотой вся система имела комнатную температуру. Укажите, изменяется ли температура колонки во время промывания ее соляной кислотой?

- Нет.
- Да, температура уменьшается.
- Да, температура увеличивается.

Смесь, содержащая ионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и их соответствующие хлоридные комплексы, была перенесена в колонку, заполненную анионитом в  $\text{Cl}^-$ -форме. В качестве элюента использовалась соляная кислота.

Используя простую эмпирическую формулу, можно рассчитать величины, которые характеризуют усредненную способность колонки разделять частицы, содержащие медь и цинк.

Объем удерживания  $V_R$  (это объем подвижной фазы при котором 50 % вещества будет вымыто из колонки) можно рассчитать по формуле:

$$V_R = D_g \times m_{\text{сухой смолы в OH форме}} + V_0$$



- 4.4 Используя массовые коэффициенты распределения  $D_g$  ( $D_g(\text{Cu-содержащих частиц}) = 17.4 \text{ см}^3 \times \text{г}^{-1}$ ,  $D_g(\text{Zn-содержащих частиц}) = 78.5 \text{ см}^3 \times \text{г}^{-1}$ ), рассчитайте объем удерживания  $V_R$  (в  $\text{см}^3$ ) для медь-содержащих частиц и для цинк-содержащих частиц, если  $m_{\text{сухой смолы}}$  в ОН форме = 3.72 г, а  $V_0 = 4.93 \text{ см}^3$ .

Вычисления:

$$V_R(\text{Cu-содержащих частиц}) = \quad \text{см}^3 \text{ (1 цифра после запятой)}$$

$$V_R(\text{Zn-содержащих частиц}) = \quad \text{см}^3 \text{ (0 цифр после запятой)}$$

Если вам не удалось получить ответ, используйте величины  $V_R(\text{Cu-содержащих частиц}) = 49.9 \text{ см}^3$  и  $V_R(\text{Zn-содержащих частиц}) = 324 \text{ см}^3$  при последующих вычислениях.

Разделение смеси двух частиц **A** и **B** можно считать полным, если:

$$V_{0.001}(\mathbf{A}) - V_{0.999}(\mathbf{B}) > 10V_c$$

где  $V_{0.001}$  – объем подвижной фазы, при котором 0.1 % частиц **A** вымывается из колонки,  $V_{0.999}$  – объем подвижной фазы, при котором 99.9 % частиц **B** вымывается из колонки.

$$V_{0.001}(\mathbf{A}) = V_R(\mathbf{A}) \times \left(1 - 6.91 \sqrt{d_p/L_c}\right)$$

$$V_{0.001}(\mathbf{B}) = V_R(\mathbf{B}) \times \left(1 - 6.91 \sqrt{d_p/L_c}\right)$$

$$V_{0.999}(\mathbf{B}) = 2V_R(\mathbf{B}) - V_{0.001}(\mathbf{B})$$

- 4.5 Выполните вычисления и на их основе решите, полностью ли медь-содержащие частицы отделяются от цинк-содержащих частиц. Объем колонки, заполненной набухшей смолой, равен  $V_c = 10.21 \text{ см}^3$ , диаметр частиц смолы  $d_p = 0.125 \text{ мм}$ , высота слоя набухшей смолы в колонке равна  $L_c = 13.0 \text{ см}$ .

$$V_{0.001}(\mathbf{A}) = \quad \text{см}^3$$

$$V_{0.999}(\mathbf{B}) = \quad \text{см}^3$$



Можно ли разделить медь- и цинк-содержащие частицы?

Да       Нет

- 4.6 Рассчитайте величину теоретической массовой емкости смолы, используемой в данной задаче,  $Q_{m,theor}$ , в  $\text{ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$ . Считайте, что ионный обмен происходит только за счет тетраалкиламмонийных групп смолы. Никаких других азот-содержащих групп в смоле нет. Массовая доля азота в сухой смоле составляет 4.83 %.

$Q_{m,theor} =$                        $\text{ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$  (ответ с 2 цифрами после запятой)

Если вам не удалось получить ответ, используйте величину  $Q_{m,theor} = 4.83 \text{ ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$  при последующих вычислениях

В действительности, не все тетраалкиламмонийные группы вовлечены в ионный обмен. Для определения объемной ионообменной емкости,  $Q_v$ , в колонку поместили 3.72 г сухой смолы в Cl<sup>-</sup> форме, а затем промыли избытком раствора сульфата натрия. Элюат поместили в мерную колбу на 500  $\text{см}^3$  и разбавили дистиллированной водой до метки. Аликвоту 100  $\text{см}^3$  приготовленного раствора потенциметрически оттитровали 0.1027  $\text{моль}\cdot\text{дм}^{-3}$  раствором нитрата серебра. Для достижения точки эквивалентности понадобилось 22.20  $\text{см}^3$  раствора нитрата серебра. Объем колонки, заполненной набухшей смолой, составил  $V_c = 10.21 \text{ см}^3$ .

- 4.7 Рассчитайте величину  $Q_v$  в  $\text{ммоль}$  активных тетраалкиламмонийных групп на 1  $\text{см}^3$  набухшей смолы.

$Q_v =$                        $\text{ммоль}\cdot\text{см}^{-3}$  (ответ с 2 цифрами после запятой)

Если вам не удалось получить ответ, используйте величину  $Q_v = 1.00 \text{ ммоль}\cdot\text{см}^{-3}$  при последующих вычислениях.

- 4.8 Рассчитайте мольную долю ( $x$ ) активных тетраалкиламмонийных групп, участвующих в ионном обмене.

$x =$                       (ответ с 3 цифрами после запятой)



<b>Теоретическая задача 5</b>  8 баллов	Вопрос	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9
	Очки	3	3	1	5	3	2	4	1	2
	Баллы									
	Вопрос	5.10	5.11	5.12	5.13	5.14	5.15	5.16	5.17	<b>Всего</b>
	Очки	5	7	3	2	6	1	1	1	<b>50</b>
	Баллы									

## Задача 5. Богемский гранат

Богемский гранат (пироп) – это знаменитый чешский красный полудрагоценный камень. Химический состав природных гранатов выражается общей стехиометрической формулой  $A_3B_2(SiO_4)_3$ , где  $A^{II}$  – двухвалентный катион,  $B^{III}$  – трёхвалентный катион. Гранаты имеют кубическую решетку, элементарная ячейка которой содержит 8 формульных единиц. Структура включает 3 типа многогранников: катион  $A^{II}$  занимает додекаэдрическое положение (он окружен восемью атомами O), катион  $B^{III}$  занимает октаэдрическое положение (он окружен шестью атомами O), и  $Si^{IV}$  окружен четырьмя атомами O, образующими тетраэдр.

Самый распространённый гранат алмандин имеет формулу  $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$ . Параметр его кристаллической решетки  $a = 11.50 \text{ \AA}$ .

5.1 Рассчитайте теоретическую плотность альмандина ( $\rho$ ).

$\rho =$                        $\text{г}\times\text{см}^{-3}$

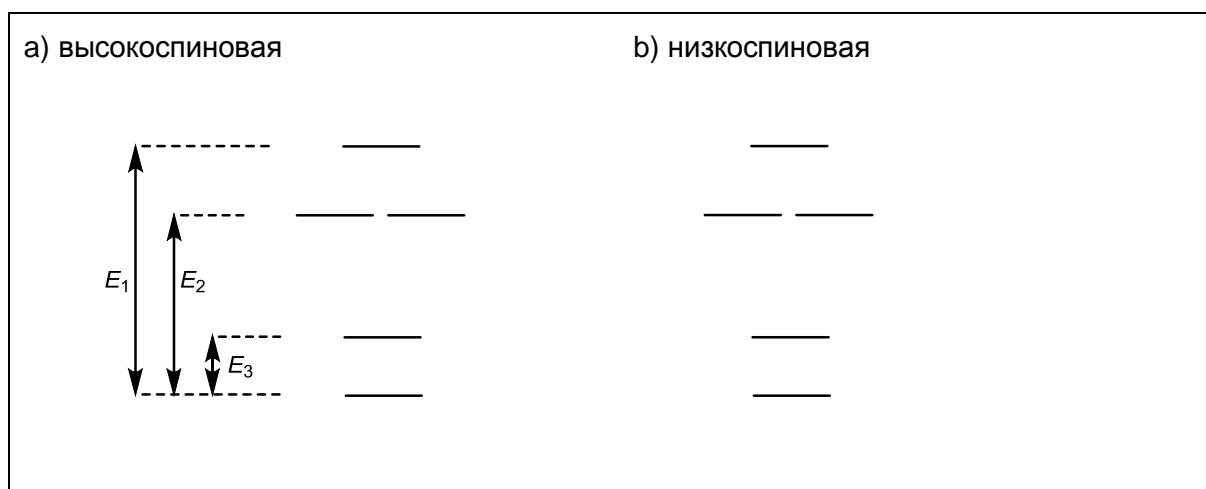
Богемский гранат имеет состав  $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$ . Чистое соединение бесцветно, а цвет природных гранатов обусловлен хромофорами – катионами переходных металлов, замещающими исходные катионы вещества. Красный цвет богемского граната обусловлен следовыми количествами ионов  $Cr^{III}$  в октаэдрических положениях и ионов  $Fe^{II}$  в додекаэдрических положениях.

5.2 Изобразите диаграмму расщепления d-орбиталей для  $[Cr^{III}O_6]^{окт}$  и заполните ее электронами.



- 5.3 Укажите элемент(-ы) 1-го ряда переходных металлов, чьи трехвалентные  $M^{III}$  катион(-ы) при размещении в **октаэдрическом** положении являются диамагнитными в низкоспиновой конфигурации и парамагнитными в высокоспиновой конфигурации.

- 5.4 На рисунке ниже приведена диаграмма расщепления d-орбиталей в додекаэдрическом кристаллическом поле. Заполните ее электронами для хромофора  $[Fe^{II}O_8]^{4-}$  для высокоспиновой и низкоспиновой конфигураций.



- 5.5 Запишите неравенства (типа  $P < E_1 + E_2 + E_3$ ), связывающие энергию спаривания ( $P$ ) с величинами энергий  $E_1$ ,  $E_2$  и  $E_3$  для двух конфигураций.

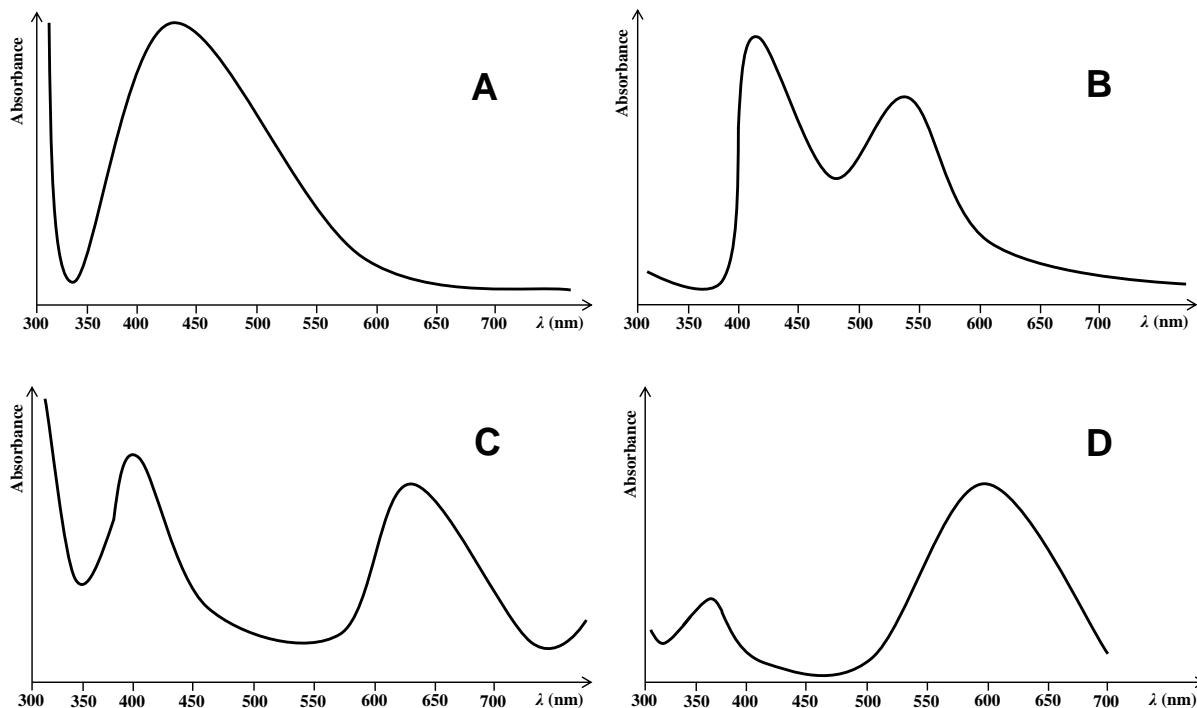
а) высокоспиновая конфигурация:  $P$

б) низкоспиновая конфигурация:  $P$

- 5.6 Считая, что  $P > E_3$ , укажите символ(-ы) элемента(-ов) 1-го ряда переходных металлов, чьи двухвалентные катионы  $M^{II}$  при размещении в додекаэдрическом положении диамагнитны в низкоспиновой конфигурации и парамагнитны в высокоспиновой конфигурации.



На рисунке ниже показаны упрощенные спектры поглощения четырех окрашенных минералов – красного (Red) богемского граната, зеленого (Green) уваровита, голубого (Blue) сапфира и желто-оранжевого (Yellow-orange) цитрина. (по оси  $y$  – Absorbance(поглощение))



5.7 Укажите букву для спектра каждого минерала.

Богемской гранат:	Сапфир:
Уваровит:	Цитрин:

5.8 Какую окраску будет иметь богемский гранат при освещении его монохроматическим светом из сине-зеленой (Blue-green) области?

<input type="checkbox"/> Red	<input type="checkbox"/> Blue	<input type="checkbox"/> Yellow-orange	<input type="checkbox"/> Black
<input type="checkbox"/> Yellow	<input type="checkbox"/> Blue-green	<input type="checkbox"/> Violet	<input type="checkbox"/> White



Андрадит является еще одним минералом из группы гранатов. Его химическая формула  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$ . Двойное замещение катионов –  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  на место  $\text{Fe}^{\text{III}}$  в октаэдрическом положении и  $\text{Fe}^{\text{III}}$  на место  $\text{Si}^{\text{IV}}$  в тетраэдрическом положении – приводит к еще одному минералу – шорломиту. Его химический состав можно выразить формулой  $\text{Ca}_3[\text{Fe},\text{Ti}]_2^{\text{OCT}}([\text{Si},\text{Fe}]^{\text{TET}}\text{O}_4)_3$ .

- 5.9 Рассчитайте долю ионов  $\text{Si}^{\text{IV}}$  в образце шорломита, которые должны быть замещены ионами  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , если известно, что 5 % ионов  $\text{Fe}^{\text{III}}$  в октаэдрическом положении замещены на  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ .

Доля ионов  $\text{Si}^{\text{IV}}$  =                  %

Окраска минерала обусловлена двумя хромофорами:  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_6]^{\text{OCT}}$  and  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4]^{\text{TET}}$ . Центральные ионы обоих хромофоров имеют одинаковое число неспаренных электронов.

- 5.10 Изобразите диаграммы расщепления d-орбиталей для обоих хромофоров и заполните их электронами.

$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_6]^{\text{OCT}}:$

$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4]^{\text{TET}}:$

Тетраэдрическое поле вызывает меньшее расщепление, чем октаэдрическое ( $\Delta_{\text{TET}} = \frac{4}{9} \Delta_{\text{OCT}}$ ). На удивление, для иона  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , энергия первого малоинтенсивного d-d перехода для октаэдрического хромофора меньше ( $11\ 000\ \text{cm}^{-1}$ ), чем для тетраэдрического ( $22\ 000\ \text{cm}^{-1}$ ).

- 5.11 Рассчитайте величину энергии спаривания ( $P$ ) и величины расщеплений  $\Delta_{\text{OCT}}$  и  $\Delta_{\text{TET}}$ . Считайте, что энергия спаривания по величине одинакова для обоих хромофоров.

$P =$                            $\text{cm}^{-1}$

$\Delta_{\text{OCT}} =$                        $\text{cm}^{-1}$

$\Delta_{\text{TET}} =$                        $\text{cm}^{-1}$



Синтетический гранат YAG (YttriumAluminiumGarnet), используемый в оптоэлектронике, имеет состав  $Y_3Al_5O_{12}$ . Его структура получается из общей структуры граната  $A_3B_2(SiO_4)_3$  путем размещения ионов  $Y^{III}$  и  $Al^{III}$  в положения A, B и Si.

5.12 Исходя из ваших знаний об относительных величинах атомных радиусов, укажите для каждого положения, какой элемент ( $Y^{III}$  или  $Al^{III}$ ) находится в нем.

A:	B:	Si:
----	----	-----

5.13 Для использования в LED технологии гранаты YAG допируют атомами  $Ce^{III}$ . Рассчитайте величины  $x$  и  $y$  в формуле граната YAG, в котором 5 % атомов иттрия замещены на атомы церия.

$Y_xCe_yAl_5O_{12}$	
$x =$	$y =$

Если вы не смогли получить величины  $x$  и  $y$ , в дальнейшем используйте  $x = 2.25$ ,  $y = 0.75$ .

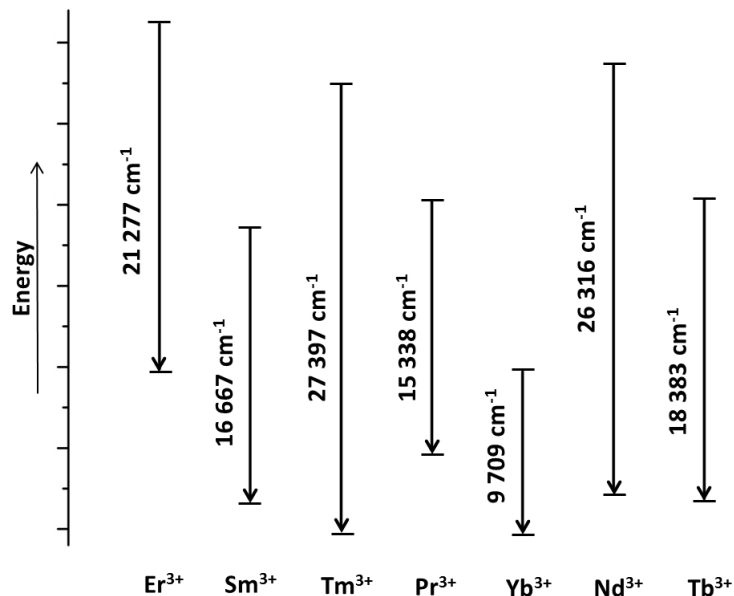
5.14 Гранат YAG, допированный  $Ce^{III}$ , был приготовлен путем прокаливании смеси  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  и  $CeO_2$  в атмосфере  $H_2$ . Используя формулу из пункта 5.13, запишите уравнение протекающей при этом реакции с минимальными целочисленными стехиометрическими коэффициентами.

--





Допирование структуры граната YAG редкоземельными ионами позволяет использовать их в лазерах, излучающих свет от УФ- до средней ИК-области. На схеме ниже представлены в упрощенном виде энергии f–f переходов для некоторых редкоземельных ионов.



5.15 В каком катионе переход f–f соответствует испусканию голубого (Blue) света?

<input type="checkbox"/> Er <sup>3+</sup>	<input type="checkbox"/> Sm <sup>3+</sup>	<input type="checkbox"/> Tm <sup>3+</sup>	<input type="checkbox"/> Pr <sup>3+</sup>
<input type="checkbox"/> Yb <sup>3+</sup>	<input type="checkbox"/> Nd <sup>3+</sup>	<input type="checkbox"/> Tb <sup>3+</sup>	

5.16 Рассчитайте длину волны света ( $\lambda$ ) катиона, выбранного в пункте 5.15.

$\lambda =$	нм
-------------	----

5.17 Согласно легенде, Ной использовал посох с гранатом для освещения во время своего путешествия. Учитывая только эффект фотолюминесценции, укажите цвет лазерного излучения, испускаемого посохом с красным (Red) богемским гранатом.

<input type="checkbox"/> Red	<input type="checkbox"/> Blue	<input type="checkbox"/> Yellow-orange	<input type="checkbox"/> Black
<input type="checkbox"/> Yellow	<input type="checkbox"/> Blue-green	<input type="checkbox"/> Violet	<input type="checkbox"/> White

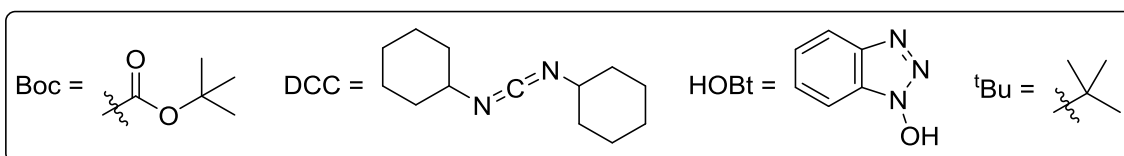
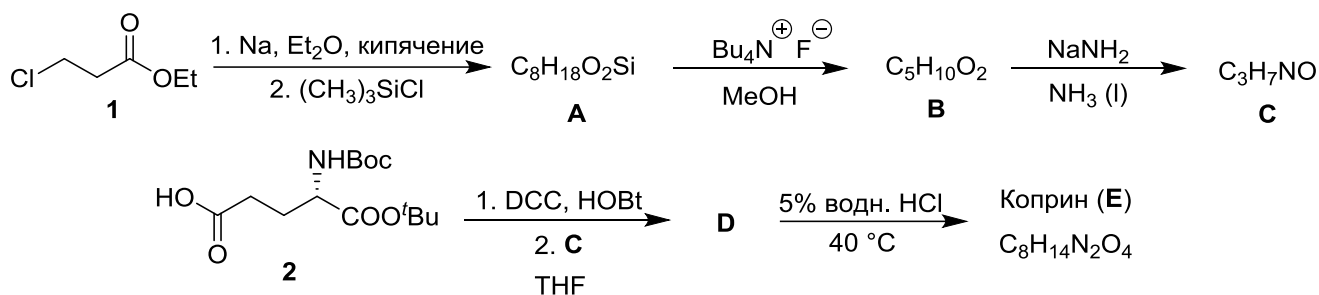


Теоретическая задача 6  7 баллов	Вопрос	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	6.8	Всего  <b>68</b>
	Очки	18	4	8	3	4	12	16	3	
	Результат									

## Задача 6. Грибочки

В Чехии и Словакии традиционно верят, что все грибы можно есть, но некоторые только один раз.

Чернильный гриб (*Coprinopsis atramentaria*), считающийся деликатесом, содержит вещество, называемое коприн (**E**). Оно может быть легко синтезировано, исходя из этилового эфира 3-хлоропропионовой кислоты (**1**):

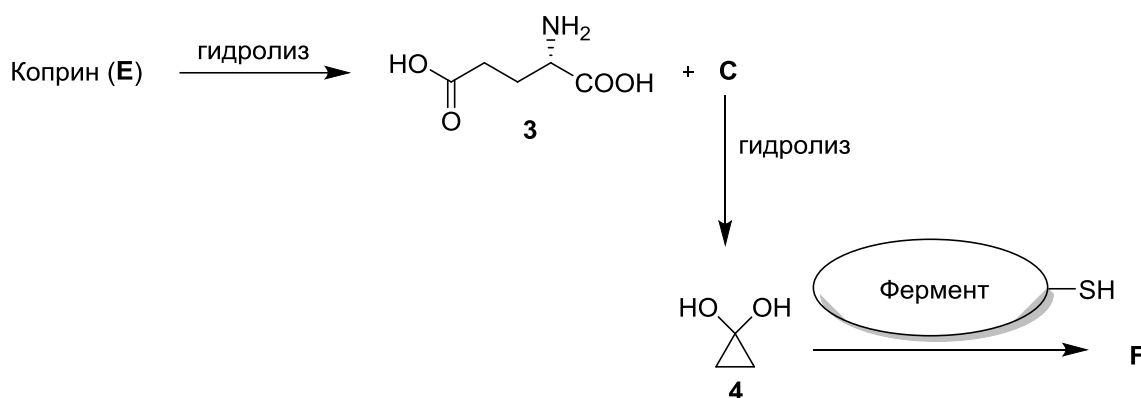


6.1 Нарисуйте структуры соединений **A – E** с учетом стереохимии. Подсказка: в первой реакции, приводящей к соединению **A**, происходит образование и последующая циклизация металлорганического соединения.

<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
<b>D</b>		<b>E</b>

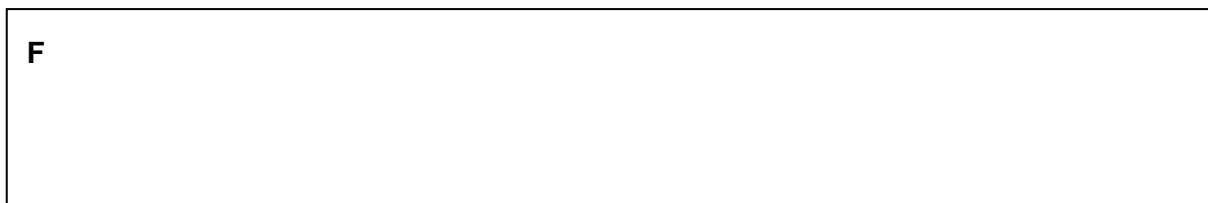


В человеческом организме коприн гидролизует с образованием L-глутаминовой кислоты (**3**), соединений **С** и **4**, которые ответственны за неприятные побочные эффекты. Они ингибируют ацетальдегид дегидрогеназу, фермент, имеющий отношение к метаболизму этанола. Ингибирование этого фермента приводит к накоплению в организме ацетальдегида, что проявляется в виде жестокого похмелья (так называемый, антагонистический эффект). Активный центр фермента содержит SH-группу цистеина, которая блокируется как соединением **С**, так и соединением **4**.

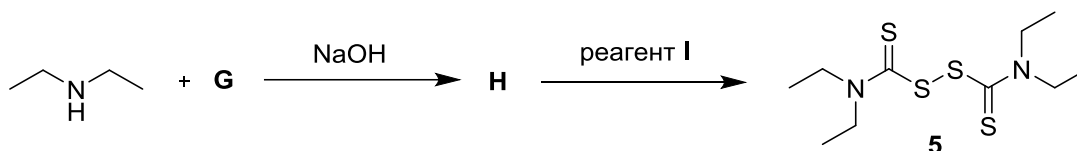


Фермент = ацетальдегид дегидрогеназа

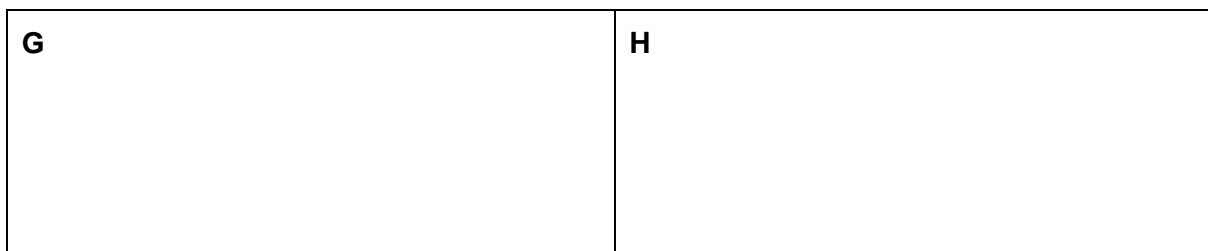
- 6.2 Используя схематическое изображение ацетальдегид дегидрогеназы, приведенное на схеме выше, нарисуйте структуру соединения **F** – продукта ингибирования фермента веществом **4**.



Антабус (**5**), наиболее известное лекарство для лечения алкоголизма. Его можно синтезировать по следующей схеме:



- 6.3 Нарисуйте структуры соединений **G** и **H**. Подсказка: Соединение **H** содержит пять атомов углерода.

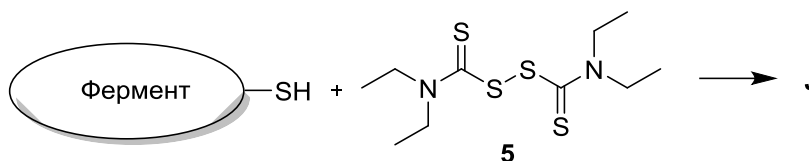




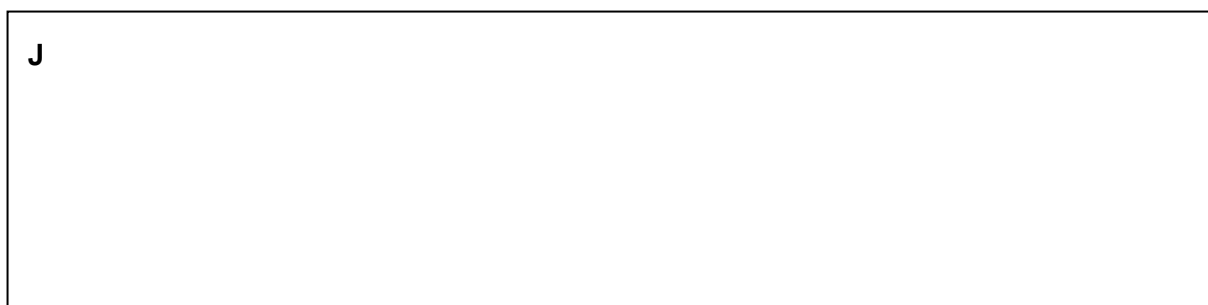
6.4 Отметьте галочкой все вещества из списка ниже, которые могут быть использованы, как реагент **I**:

- |  |   |
|--|---|
| <input type="checkbox"/> <i>m</i> -перхлорбензойная кислота (mCPBA)        | <input type="checkbox"/> разбавленная H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>               |
| <input type="checkbox"/> Zn/CH <sub>3</sub> COOH                           | <input type="checkbox"/> NaBH <sub>4</sub>  |
| <input type="checkbox"/> I <sub>2</sub>                                    | <input type="checkbox"/> горячая концентрированная H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| <input type="checkbox"/> K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O | <input type="checkbox"/> AlCl <sub>3</sub>  |

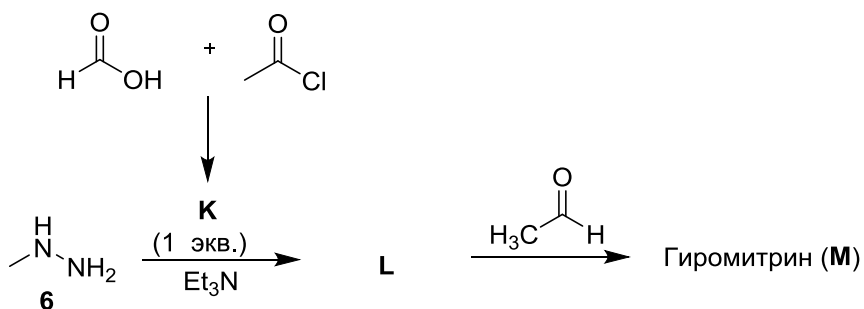
Эффект ингибирования ацетальдегид дегидрогеназы Антабусом аналогичен эффекту от соединений **C** и **4**.



6.5 Используя схематическое изображение ацетальдегид дегидрогеназы, приведенное на схеме выше, нарисуйте структуру соединения **J**, продукта ингибирования фермента Антабусом **5**. Подсказка: нарисованная структура должна содержать три атома серы.



Строчек обыкновенный (*Gyromitra esculenta*) еще один интересный грибочек. Хотя раньше его и считали съедобным (*esculentus* означает съедобный в переводе с латинского), сейчас доказано, что этот гриб является ядовитым из-за содержащегося в нем Гиромитрина (**M**). Это соединение можно получить из метилгидразина (**6**):





6.6 Нарисуйте структуры соединений **K–M**.

<b>K</b>	<b>L</b>	<b>M</b>
----------	----------	----------

В человеческом организме Гиромитрин (**M**) гидролизует с образованием метилгидразина (**6**) обладающего мощным гепатотоксическим эффектом. Обе, амидная и иминная группы Гиромитрина (**M**) гидролизуют в кислой среде человеческого желудка.

Сфокусируемся на гидролизе амидного фрагмента молекулы Гиромитрина. Частота валентного колебания C–N связи составляет  $1293\text{ см}^{-1}$  и изотопное замещение практически не изменяет профиль потенциальной энергии колебания.

6.7 Рассчитайте теоретическое максимальное значение кинетического изотопного эффекта при температуре человеческого тела ( $37\text{ °C}$ ), для реакции гидролиза амидной связи при одновременном замещении изотопов  $^{14}\text{N}$  на  $^{15}\text{N}$  и  $^{12}\text{C}$  на  $^{13}\text{C}$ , соответственно. Считайте, что только энергия нулевого колебания влияет на константу скорости. Полагайте массы всех изотопов целочисленными. Во всех дальнейших расчетах приводите пять значащих цифр.



6.8 Исследование показало отсутствие существенного изменения скорости гидролиза при изотопном замещении, описанном выше. Отметьте галочкой наиболее вероятную скорость-лимитирующую стадию из списка ниже:

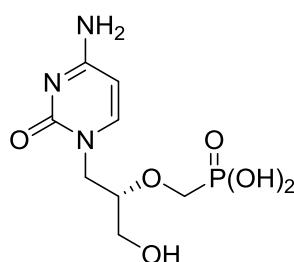
- Нуклеофильная атака воды на протонированный амидный фрагмент;
- Разрыв связи C–N;
- Протонирование молекулы Гиромитрина.



Теоретическая задача 7  7 баллов	Вопрос	7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	Всего  <b>57</b>
	Очки	10	6	15	9	11	6	
	Результат							

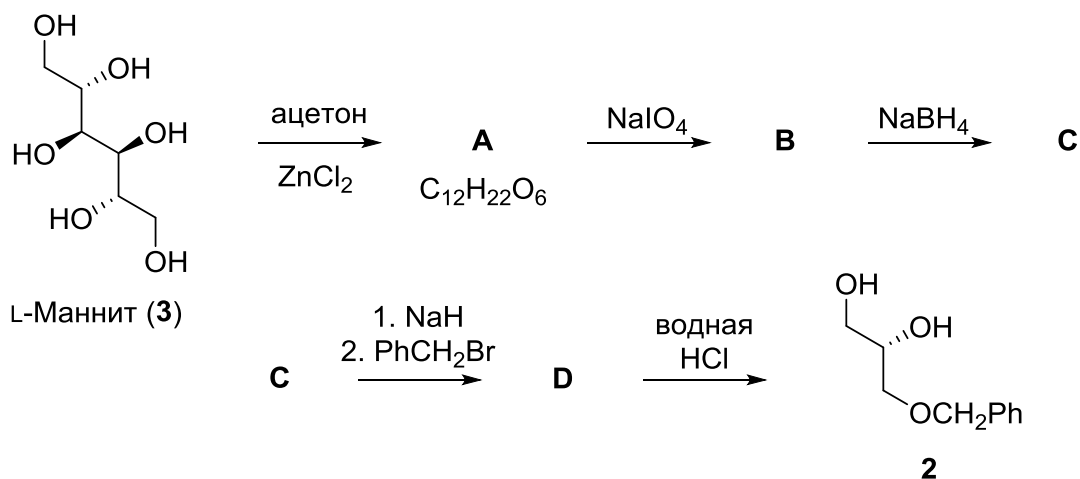
## Задача 7. Цидофовир

Цидофовир (**1**) – противовирусный препарат, аналог нуклеотида, был впервые синтезирован в группе профессора Холи в бывшей Чехословакии. Этот препарат используется для лечения вирусных инфекций пациентов, больных СПИДом.



Цидофовир (**1**)

Ключевым интермедиатом в синтезе Цидофовира является оптически чистый диол **2**, который может быть получен из L-маннита (**3**).





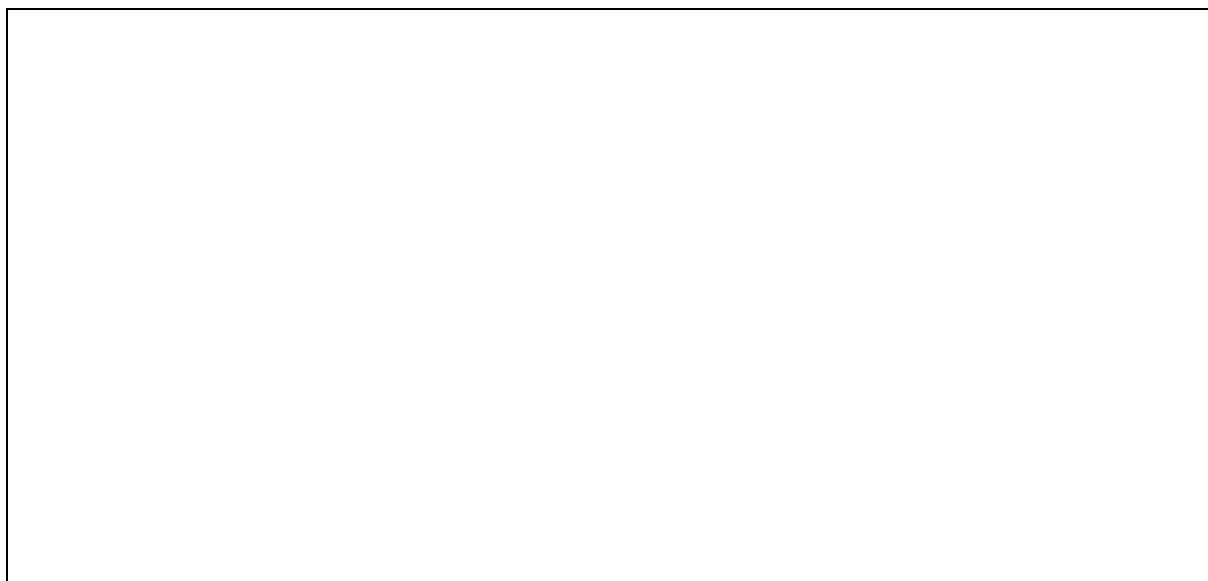
7.1 Нарисуйте структуры соединений **A–D** с учетом стереохимии. Учтите, что одна молекула **A** образует в результате реакции две молекулы **B**.

<b>A</b>	<b>B</b>
<b>C</b>	<b>D</b>

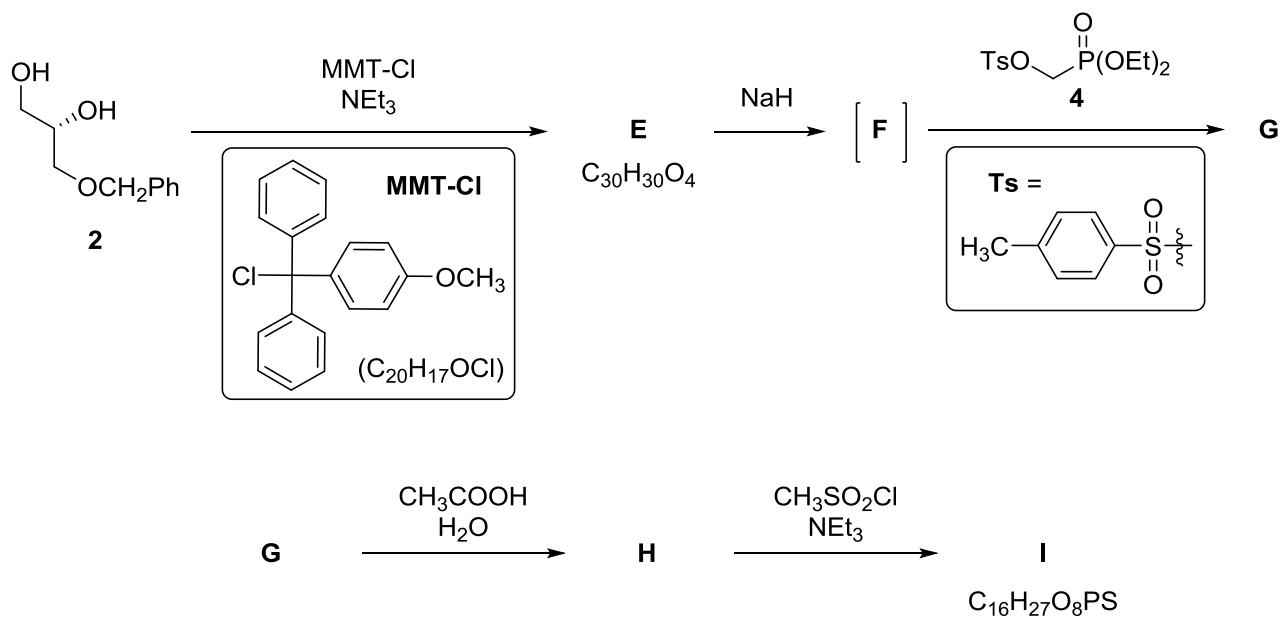




7.2 Нарисуйте структурные формулы всех возможных стереоизомеров соединения **3**, которые могли бы быть использованы в схеме и давали бы только тот же продукт **2**.



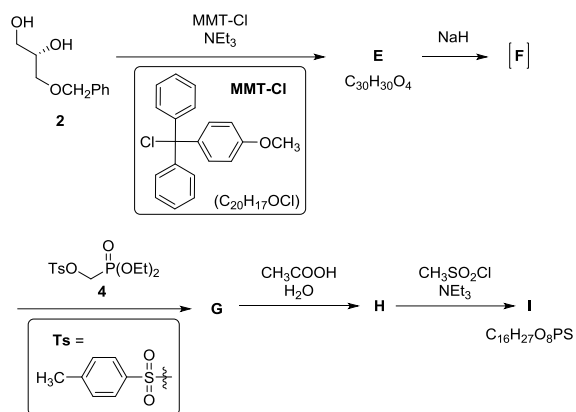
В синтезе соединения **1** диол **2** подвергается приведенным ниже превращениям. Синтез фосфоната **4**, используемого для превращения **F** в **G**, будет рассмотрен ниже.





7.3 Нарисуйте структурную формулу соединений **E–I** с учетом стереохимии. Используйте аббревиатуру MMT для обозначения (4-метоксифенил)дифенилметильной группы.

Та же схема, что и на предыдущей странице, для более удобной навигации



**E** C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>

**F**

**G**

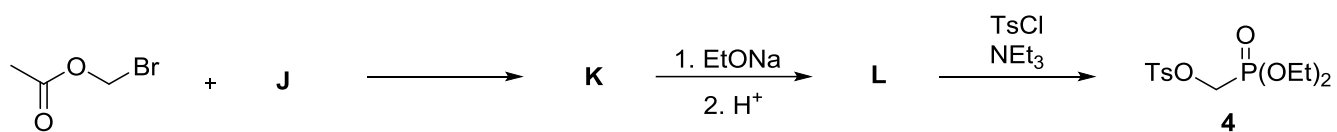
**H**

**I**

C<sub>16</sub>H<sub>27</sub>O<sub>8</sub>PS



Фосфонат **4** может быть получен согласно ниже приведенной схеме:

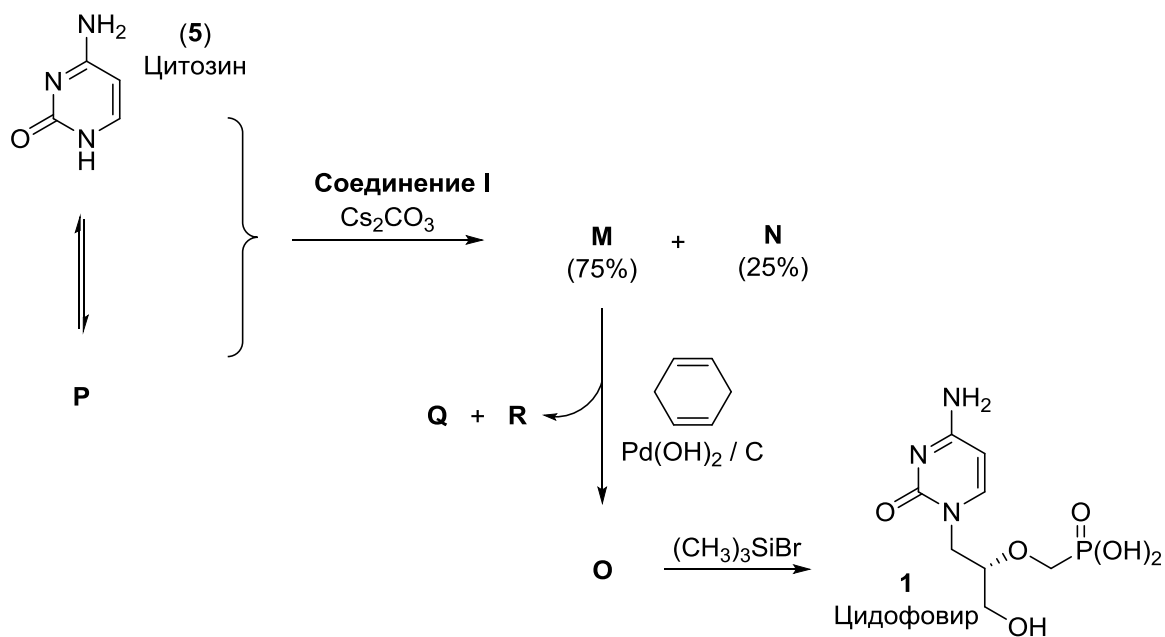


7.4 Нарисуйте структурные формулы соединений **J–L**.

<b>J</b>	<b>K</b>
<b>L</b>	



Реакция соединения **I** (полученного в п. 7.3) с цитозином (**5**) приводит к образованию смеси изомерных соединений **M** и **N** в соотношении 3 : 1. Образование этих продуктов объясняется тем, что цитозин (**5**) может существовать в форме ароматического таутомера **P**. Реакция соединения **M** с циклогекса-1,4-диеном и гидроксидом палладия на угле приводит к образованию соединения **O**. Фрагмент эфира фосфоновой кислоты в составе соединения **O** реагирует с триметилсилил бромидом давая Цидофовир (**1**).





- 7.5 Нарисуйте структурные формулы двух изомерных соединений **M** и **N**, а также соединения **O** с учетом стереохимии. Также для цитозина (**5**) нарисуйте структурную формулу ароматического таутомера **P**. Учтите, что превращение **M** в **O** представляет собой снятие защитной группы.

<b>M</b> (75%)	<b>N</b> (25%)
<b>O</b>	<b>P</b>



7.6 Нарисуйте структурные формулы двух нецелевых органических продуктов **Q** и **R**, которые образуются при превращении **M** в **O**.

<b>Q</b>	<b>R</b>
из циклогексана	из защитной группы

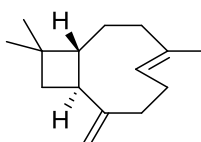


Теоретическая задача 8  9 баллов	Вопрос	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	Всего
	Очки	14	14	2	16	6	8	9	6	75
	Результат									

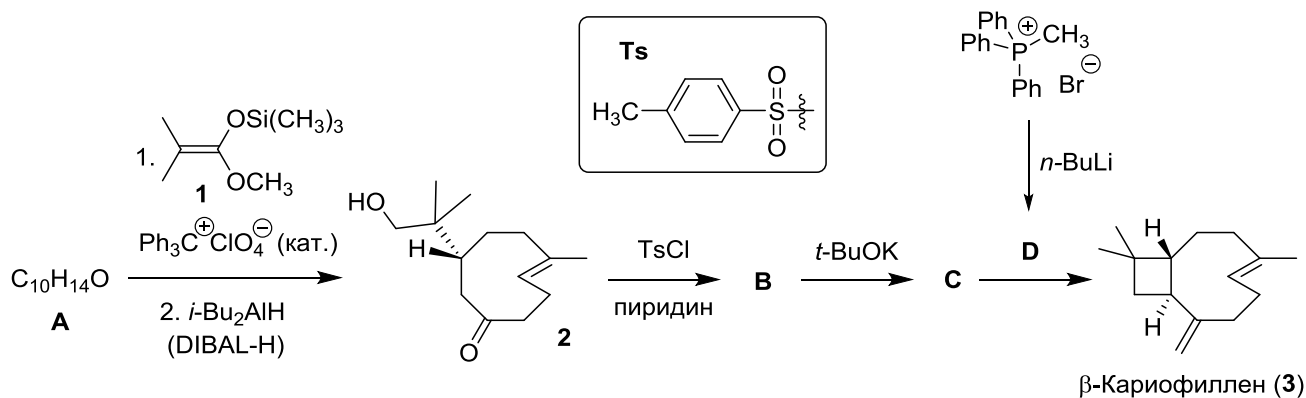
## Задача 8. Кариофиллен

$\beta$ -Кариофиллен (**3**) – это природный сесквитерпен, присутствующий в гвоздике и некоторых традиционных чешских и словацких растениях, таких как хмель или липа сердцелистная.

Синтез  $\beta$ -кариофиллена был произведен исходя из одного энантиомера диенона **A**. Реакция соединения **A** с силилированным ацеталем кетена **1** с последующим восстановлением и водной обработкой приводит к кетону **2**. Соединение **2** затем обрабатывают тозилхлоридом, что приводит к веществу **B**, основная циклизация которого дает соединение **C**. На последней стадии реакция **C** с илдом **D** приводит к  $\beta$ -Кариофиллену (**3**).



$\beta$ -Кариофиллен (**3**)





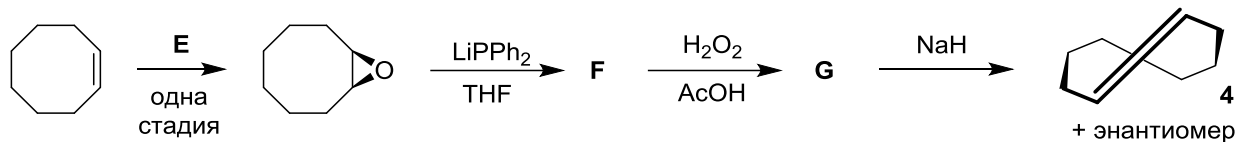
8.1 Нарисуйте структуры соединений **A–D** с учетом стереохимии. Подсказка: *В превращении **A** → **2**, силилированный ацеталь кетона выступает в роли нуклеофила.*

<b>A</b> C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	<b>B</b>
<b>C</b>	<b>D</b>





Одна из двойных связей в соединениях **2** и **3** имеет *транс* конфигурацию. Стабильность такого цикла достигается его большим размером. *транс*-Циклооктен (**4**) – наименьший цикл, который может содержать *транс* двойную связь. Его синтез приведен ниже:

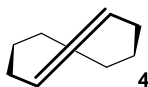


8.2 Нарисуйте структуры реагента **E**, интермедиатов **F** и **G** с учетом стереохимии. Для **F** и **G**, отметьте галочкой в форме для ответов соответствие структуры и стереохимии.

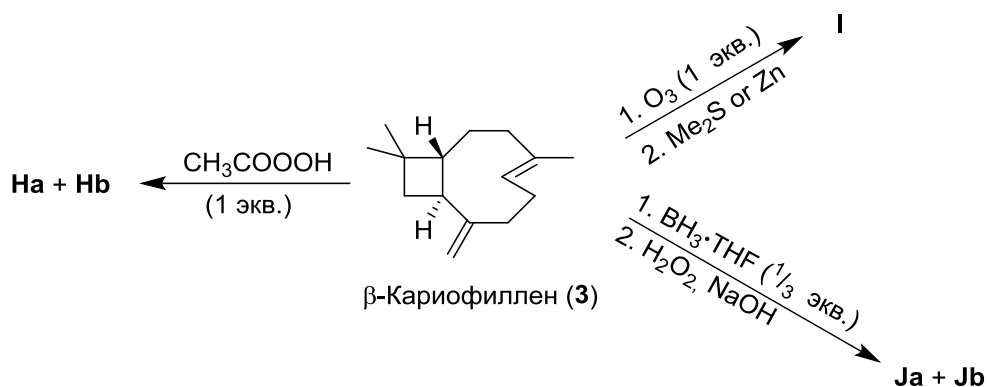
<b>E</b>	<b>F</b>          <input type="checkbox"/> ахиральный <input type="checkbox"/> один энантиомер <input type="checkbox"/> рацемат <input type="checkbox"/> смесь диастереомеров
<b>G</b>          <input type="checkbox"/> ахиральный <input type="checkbox"/> один энантиомер <input type="checkbox"/> рацемат <input type="checkbox"/> смесь диастереомеров	



8.3 Нарисуйте структуры энантиомеров циклоалкена **4**.



Две двойных связи в  $\beta$ -Кариофиллене имеют разную реакционную способность: двойная связь в цикле (эндоциклическая) более активна чем другая (экзоциклическая) из-за напряжения цикла.



8.4 Нарисуйте структуры соединений **Ha + Hb**, **I** и **Ja + Jb**, с учетом стереохимии. Подсказка: **Ha + Hb** и **Ja + Jb** это пары диастереомеров.



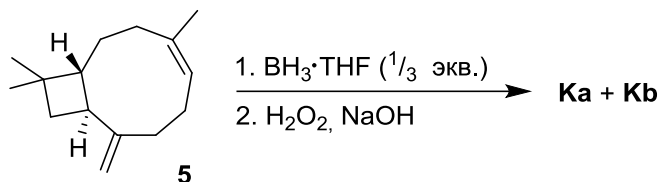
**Ha + Hb**

**I**

**Ja + Jb**



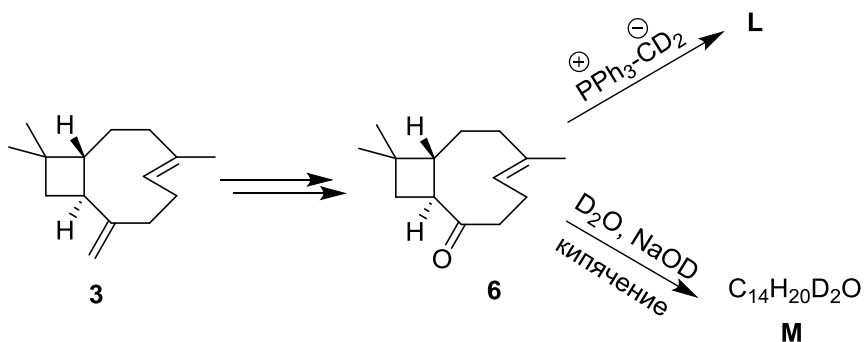
Интересно, что при переходе от  $\beta$ -кариофиллена (**3**) к изокариофиллену (**5**) порядок активности двойных связей инвертируется.



8.5 Нарисуйте структуры соединений **Ka** и **Kb**. Подсказка: **Ka + Kb** – пара диастереомеров.



Изотопно-меченые соединения являются бесценными инструментами для исследования механизмов реакций, определения структур, и исследований в масс- или ЯМР-спектроскопии. Ниже приведены синтезы меченного  $\beta$ -Кариофиллена.

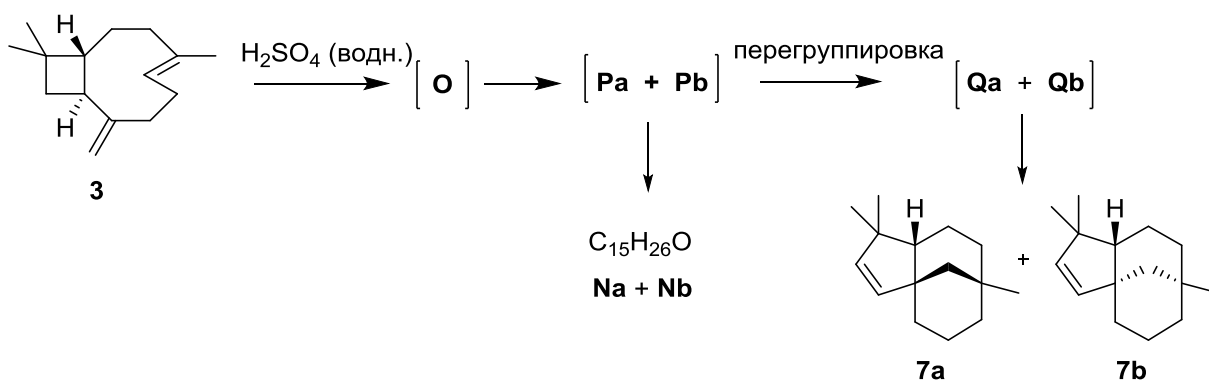




8.6 Нарисуйте структуры **L** и **M** с учетом стереохимии.

<b>L</b>	<b>M</b> <span style="float: right;"><math>C_{14}H_{20}D_2O</math></span>
----------	---

$\beta$ -Кариофиллен (**3**) претерпевает кислотнo-катализируемую циклизацию, приводящую к сложной смеси продуктов. Среди них преобладающими являются пары диастереомеров **Na** + **Nb** и **7a** + **7b**. Реакция начинается с протонирования наиболее активной двойной связи с образованием карбокатиона **O**. Катион **O** циклизуется без разрывов простых C-C связей давая диастереомерную пару трициклических катионов **Pa** и **Pb**, которые гидратируются с образованием спиртов **Na** и **Nb**. Альтернативно катионы **Pa** и **Pb** перегруппировываются с разрывом простой C-C связи с образованием катионов **Qa** и **Qb**, которые депротонируются в соединения **7a** и **7b**.





8.7 Нарисуйте с учетом стереохимии структуры **трех** интермедиатов **O**, **Pa**, **Qa**, приводящих к диастереомеру **7a**.

<b>O</b>	<b>Pa</b>
<b>Qa</b>	

8.8 Нарисуйте структуры диастереомеров **Na + Nb**.

<b>Na + Nb</b>	$C_{15}H_{26}O$
----------------	-----------------

19<sup>th</sup> – 29<sup>th</sup> July 2018  
Bratislava, SLOVAKIA  
Prague, CZECH REPUBLIC

---

[www.50icho.eu](http://www.50icho.eu)

## PRACTICAL PROBLEMS

<b>Country:</b>	
<b>Name as in passport:</b>	
<b>Student code:</b>	
<b>Language:</b>	



# 50<sup>th</sup> IChO 2018

International Chemistry Olympiad  
SLOVAKIA & CZECH REPUBLIC

BACK TO WHERE IT ALL BEGAN



## ОБЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ

- Данный комплект содержит 32 страниц.
- Перед началом работы у Вас будет дополнительно 15 минут, чтобы прочитать комплект. **В это время категорически запрещается начинать работу, что-либо писать или считать. Любое нарушение повлечет дисквалификацию.**
- Начинайте работу после команды «Старт» («**Start**»).
- Время тура - **5 часов**.
- Вы можете выполнять задачи в любом порядке, однако мы рекомендуем начать работу с задачи 1.
- Все результаты и ответы должны быть аккуратно записаны **ручкой в специально отведенные для этого ячейки**. Ответы, записанные в любом другом месте, оцениваться не будут.
- Не записывайте ответы карандашом или маркером. Используйте только выданные Вам ручку и калькулятор.
- Вам выдано 3 листа для черновиков. Если Вам требуются дополнительные место для черновиков, используйте оборотные стороны листов данного комплекта. **Помните, что черновики оцениваться не будут.**
- Вы может попросить **официальную английскую версию** только для уточнения текста.
- Если Вам требуется покинуть лабораторию (выйти в туалет или попить воды), обратитесь к Вашему лаборанту.
- **Вы должны следовать требованиям техники безопасности**, изложенным в Правилах МХО. Если Вы нарушите правила техники безопасности, Вам будет вынесено лишь одно предупреждение. В случае повторного нарушения Вас удалят из лаборатории, и Вы получите 0 баллов за экспериментальный тур.
- Заменить или получить дополнительное количество лабораторной посуды и реактивов без штрафа можно только один раз. Любая последующая замена или получение дополнительных реактивов приведет к штрафу в 1 балл из 40 за практический тур.
- Лаборант сделает объявление за 30 минут до конца тура.
- Вы должны немедленно прекратить работать после того, как прозвучит команда «Стоп» («**Stop**»). Если Вы не прекратите работать или писать в течение одной минуты, Ваш результат за практический тур будут аннулирован.
- После того, как прозвучит команда «Стоп» («**Stop**»), к Вам подойдет лаборант и распишется на Вашем комплекте. Также распишитесь на комплекте, вложите его в конверт и сдайте вместе с Вашими продуктами и пластинками ТСХ.





## Правила техники безопасности

- Во время пребывания в лаборатории Вы должны быть в застегнутом халате и закрытой обуви.
- Работайте только в защитных или собственных корректирующих очках. Не используйте контактные линзы.
- В лаборатории запрещается пить воду, принимать пищу или употреблять жвачку.
- Работайте только на отведенном пространстве. Поддерживайте чистоту на рабочем столе и в местах общего пользования.
- Запрещается проводить посторонние, а также модифицировать предложенные эксперименты.
- Не используйте рот для отбора жидкости с помощью пипетки. Используйте для этого грушу.
- Незамедлительно убирайте разбитую посуду и разлитые жидкости с пола и Вашего рабочего места.
- Все отходы следует утилизировать согласно инструкциям. Безопасные водорастворимые отходы сливайте в раковину. Прочие отходы помещайте в специальные закрывающиеся контейнеры.



## Definition of GHS hazard statements

The GHS hazard statements (H-phrases) associated with the materials used are indicated in the problems. Their meanings are as follows.

### Physical hazards

- H225 Highly flammable liquid and vapour.
- H226 Flammable liquid and vapour.
- H228 Flammable solid.
- H271 May cause fire or explosion; strong oxidizer.
- H272 May intensify fire; oxidizer.
- H290 May be corrosive to metals.

### Health hazards

- H301 Toxic if swallowed.
- H302 Harmful if swallowed.
- H304 May be fatal if swallowed and enters airways.
- H311 Toxic in contact with skin.
- H312 Harmful in contact with skin.
- H314 Causes severe skin burns and eye damage.
- H315 Causes skin irritation.
- H317 May cause an allergic skin reaction.
- H318 Causes serious eye damage.
- H319 Causes serious eye irritation.
- H331 Toxic if inhaled.
- H332 Harmful if inhaled.
- H333 May be harmful if inhaled.
- H334 May cause allergy or asthma symptoms or breathing difficulties if inhaled.
- H335 May cause respiratory irritation.
- H336 May cause drowsiness or dizziness.
- H351 Suspected of causing cancer.
- H361 Suspected of damaging fertility or the unborn child.
- H371 May cause damage to organs.
- H372 Causes damage to organs through prolonged or repeated exposure.
- H373 May cause damage to organs through prolonged or repeated exposure.

### Environmental hazards

- H400 Very toxic to aquatic life.
- H402 Harmful to aquatic life.
- H410 Very toxic to aquatic life with long lasting effects.
- H411 Toxic to aquatic life with long lasting effects.
- H412 Harmful to aquatic life with long lasting effects.



## Реактивы

### Для всех задач

Реактивы	Надпись	GHS hazard statements <sup>1</sup>
Деионизированная вода в: Промывалка (на рабочем столе) Пластиковая бутылка (на рабочем столе) Пластиковая канистра (вытяжной шкаф)	Water	Not hazardous

### Для задачи P1 (в белой корзинке, если не указано иное)

Реактивы	Надпись	GHS hazard statements <sup>1</sup>
Этанол, Промывалка на 100 см <sup>3</sup> (на рабочем столе)	Ethanol	H225, H319
<b>2-Ацетонафтон:</b> ~ 0.002 г в стеклянной баночке, стандарт для ТСХ 0.500 г в стеклянной баночке	Standard A	H302, H315, H319, H335, H411
	Reactant A	
<b>2,4-Динитрофенилгидразин</b> , содержащий 33% (массовых) воды, 0.300 г в стеклянной баночке	DNPH	H228, H302
Хлорка, содержащая 4.7% NaClO, 13.5 см <sup>3</sup> в баночке из темного стекла	Bleach	H290, H314, H400
Этилацетат, 15 см <sup>3</sup> в баночке из темного стекла	EtOAc	H225, H319, H336
Элюент для ТСХ, гексан / этилацетат 4:1 (объемные), 5 см <sup>3</sup> в баночке из темного стекла	TLC eluent	H225, H304, H315, H336, H411 <sup>2</sup>
5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , водный раствор, 20 см <sup>3</sup> в пластиковой бутылке	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	H319
20% HCl, водный раствор, 15 см <sup>3</sup> в пластиковой бутылке	20% HCl	H290, H314, H319, H335 and others

<sup>1</sup> See page 4 for the definition of the GHS hazard statements.

<sup>2</sup> The GHS hazard statements for hexanes.



### Для Задачи P2 (в зеленой корзине)

Реактив	Обозначение	Класс опасности GHS <sup>1</sup>
8 ммоль×дм <sup>-3</sup> раствор люминола в 0.4 моль×дм <sup>-3</sup> водном растворе NaOH, 50 см <sup>3</sup> в пластиковой бутылке	Luminol in NaOH	H290, H315, H319
2.00 ммоль×дм <sup>-3</sup> водный раствор CuSO <sub>4</sub> , 25 см <sup>3</sup> в пластиковой бутылке	Cu	Не опасен
2.00 моль×дм <sup>-3</sup> водный раствор H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 12 см <sup>3</sup> в пластиковой бутылочке	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> conc.	H302, H315, H318
0.100 моль×дм <sup>-3</sup> водный раствор гидрохлорида цистеина, 12 см <sup>3</sup> в пластиковой бутылочке	Cys conc.	Не опасен
Вода, 50 см <sup>3</sup> в пластиковой бутылке	Water	Не опасен

### Для Задачи P3 (в серой корзинке, если не указано иное)

Реактивы	Надпись на посуде	Информация об опасности GHS <sup>1</sup>
Образец минеральной воды, 400 см <sup>3</sup> в пластиковой бутылочке (на столе)	Sample	Безопасное
3 моль×дм <sup>-3</sup> NH <sub>4</sub> Cl / 3 моль×дм <sup>-3</sup> NH <sub>3</sub> раствор в воде, 15 см <sup>3</sup> в пластиковой бутылочке	Buffer	H302, H319, H314, H400
NaCl, твердый, 10 г в пластиковой бутылочке	NaCl	H319
Эриохром черный Т, индикаторная смесь в пластиковой бутылочке	EBT	H319
Бромтимоловый голубой, раствор индикатора в пластиковой бутылочке	BTB	H302, H315, H319
5.965×10 <sup>-3</sup> моль×дм <sup>-3</sup> динатрий этилендиамин тетраацетат, стандартный раствор, 200 см <sup>3</sup> в пластиковой бутылочке (на столе)	EDTA	H302, H315, H319, H335
0.2660 моль×дм <sup>-3</sup> NaOH, стандартный раствор, 250 см <sup>3</sup> в пластиковой бутылочке (на столе)	NaOH	H314
Сильнокислотная катионообменная смола, в H <sup>+</sup> - форме, 50 см <sup>3</sup> набухшей смолы, отмытой деионизованной водой, в пластиковой бутылочке	Catex	H319



## Оборудование

Для всех задач (на полке, если не указано иное)

Общее оборудование	Количество
Бумажные салфетки	1 коробка для 2–4
Корзинка для отходов бумаги (на столе, возле раковины)	1 для 4
Защитные перчатки (под тягой)	1 коробка на лабораторию
Персональное оборудование	
Защитные очки	1
Штатив для пипеток (на столе)	1
Груша для заполнения пипеток	1
Стекланный стакан, 100 см <sup>3</sup> , содержащий: стеклянную палочку, пластиковую ложку, металлический шпатель, пинцет, маркер, карандаш, линейку	1 (каждого)

Для задачи 1 (в белой корзинке, если не указано иное)

Оборудование общего пользования	Количество
UV лампа (вентиляционный шкаф)	1 на 12
Источник вакуума (вакуумный шланг с пластиковым запорным краном, на рабочем столе)	1 на 2
Personal equipment	
Магнитная мешалка с нагревом (на рабочем столе) с: Термопара, Стекланная чашка для бани, со скрепкой	1 (каждая)
Штатив (на рабочем столе) с: Муфта с маленькой лапкой Муфта с большой лапкой	1 (каждая)
<b>Органические сливы (Organic waste)</b> пластиковая бутылка (на рабочем столе)	1
Открытое металлическое кольцо	1
Круглодонная колба, 50 см <sup>3</sup> , с магнитным якорем	1
Мерный цилиндр, 10 см <sup>3</sup>	1
Обратный холодильник	1
Делительная воронка, 100 см <sup>3</sup> , с пробкой	1
Колба Эрленмеера без шлифа, 50 см <sup>3</sup>	1
Колба Эрленмеера без шлифа, 25 см <sup>3</sup>	1
Колба Эрленмеера с шлифом, 50 см <sup>3</sup>	1
Стекланная воронка	1
Колба Бунзена, 100 см <sup>3</sup>	1
Резиновый уплотнитель для фильтра	1
Стекланный фильтр с пористостью <b>S2</b> (белый кружочек)	1



Стекланный фильтр с пористостью <b>S3</b> (оранжевый кружочек)	1
Стекланный стакан, 50 см <sup>3</sup> , с чашкой Петри	1
Стекланный стакан, 150 см <sup>3</sup>	1
Градуированные капилляры для ТСХ, 5 μl	3
Полиэтиленовый пакет с застежкой с 5 рН полосками и 1 рН шкалой	1
Полиэтиленовый пакет с застежкой с 2 пластинками ТСХ	1
Стекланные пипетки Пастера	4
Резиновая груша	1
Стекланная баночка <b>Student code B</b> для продукта галоформной реакции	1
Стекланная баночка <b>Student code C</b> для продукта с реагентом Брейди	1

### Для Задачи P2 (в зеленой корзине, если не указано иное)

Индивидуальное	Количество
Секундомер	1
Цифровой термометр и листочек с его калибровочной постоянной	1
Мерная колба, 50 см <sup>3</sup>	1
Пипетка Мора, 5 см <sup>3</sup> (на столе, в штативе для пипеток)	1
Градуированная пипетка, 5 см <sup>3</sup> (на столе, в штативе для пипеток)	3
Градуированная пипетка, 1 см <sup>3</sup> (на столе, в штативе для пипеток)	2
Пластиковая бутылка с надписью <b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dil.</b> для разбавленного водного раствора H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 50 см <sup>3</sup>	1
Пластиковая бутылка с надписью <b>Cys dil.</b> Для разбавленного водного раствора cysteine·HCl, 50 см <sup>3</sup>	1
Черная пластиковая пробирка, 15 см <sup>3</sup>	1
Пробирка Эппендорфа открытая, 1.5 см <sup>3</sup>	1
Пластиковый стакан, 25 см <sup>3</sup>	1
Колба Эрленмейера, 100 см <sup>3</sup>	1



Для задачи P3 (в серой корзинке, если не указано иное)

Персональное оборудование	Количество
Лабораторный штатив (на столе) с: Листом белой бумаги Зажимом для бюретки Бюреткой, 25 см <sup>3</sup>	1 (каждого)
Пипетка Мора, 50 см <sup>3</sup> (на столе, в штативе для пипеток)	1
Пипетка Мора, 10 см <sup>3</sup> (на столе, в штативе для пипеток)	1
Стеклянная воронка	1
Мерный цилиндр, 5 см <sup>3</sup>	1
Колба для титрования (плоскодонная колба), 250 см <sup>3</sup>	2
Колба Эрленмейера, 250 см <sup>3</sup>	1
Стеклянный фильтр, пористость <b>S1</b> (с синим кружочком)	1
Стеклянный стакан, 100 см <sup>3</sup>	2
Стеклянный стакан, 250 см <sup>3</sup>	1
Пластиковая пипетка Пастера, тонкая, неградуированная	2
Пластиковая пипетка Пастера, толстая, градуированная	1
Пакет с застежкой, содержащий 5 полосок индикаторной бумаги для измерения pH и 1 шкала pH	1
Пакет с застежкой, содержащий 5 полосок фильтровальной бумаги для промакания	1
Пластиковая бутылка для отходов ионообменной смолы <b>Waste catex</b> (на столе)	1

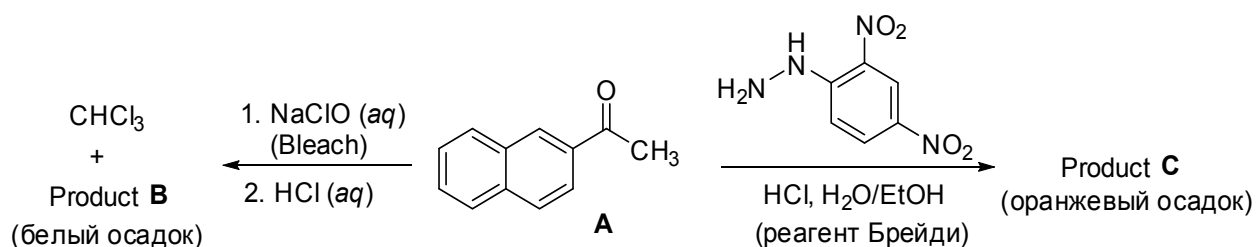


Практическая задача Р1 14 баллов	Вопрос	1.1	1.2	yield	m.p.	Всего
	Очки	4	16	20	10	<b>50</b>
	Результат					

## Задача Р1. Галоформная реакция с хлоркой

Качественные химические реакции широко используются для определения функциональных групп в органических соединениях. В этой задаче используя (2-нафтил)этанон (**A**, 2-ацетонафтон), вы изучите два примера препаративного использования таких реакций:

- Галоформную реакцию – превращение, типичное для метилкетонов, которые реагируют со щелочными растворами гипогалогенитов с образованием карбоновых кислот (продукт **B**) и галоформа (тригалометана).
- Реакцию с реагентом Брэйди (подкисленный раствор 2,4-динитрофенилгидразина), который, реагируя с карбонильными группами альдегидов и кетонов, образуют оранжевые осадки гидразонов (продукт **C**).



P1.1 Нарисуйте структуры продуктов **B** и **C** без учета стереохимии.

Продукт <b>B</b>	Продукт <b>C</b>
------------------	------------------

### Примечания:

- Баллы будут выставляться на основании значений  $R_f$  соединений **A** и **B**, рассчитанных по хроматограмме 1 (TLC plate 1), и на основании выхода и чистоты продуктов **B** и **C**.
- Чистота ваших продуктов будет определяться методом ТСХ и методом измерения температуры плавления.





- Количество выданного вам раствора гипохлорита недостаточно для превращения всего соединения **A** в продукт **B**. Вы должны будете выделить остаток реагента **A** при помощи кислотно-основной экстракции и превратить его в гидразон **C**. Оцениваться будет общий выход соединений **B** и **C**.

## Методика

### I. Галоформная реакция

1. Включите магнитную мешалку и установите на ней скорость вращения на 540 об/мин. Погрузите термopару, положив провод на верхнюю лапку, на дно водяной бани и установите нагрев на 80 °C.
2. Перенесите 0,500 г 2-ацетонафта из баночки, обозначенной **Reactant A**, в круглодонную колбу на 50 см<sup>3</sup>, в которой находится магнитный якорь. Добавьте 3 см<sup>3</sup> этанола (из промывалки) в мерный цилиндр и используйте его для количественного переноса **Reactant A** в круглодонную колбу, используя стеклянную пипетку Пастера.
3. Поместите круглодонную колбу в нагретую водяную баню. Присоедините обратный воздушный холодильник (не подсоединяйте воду) и аккуратно закрепите его верхнюю часть большим зажимом, как показано на рисунке 1. Дождитесь полного растворения вещества **A** при перемешивании.

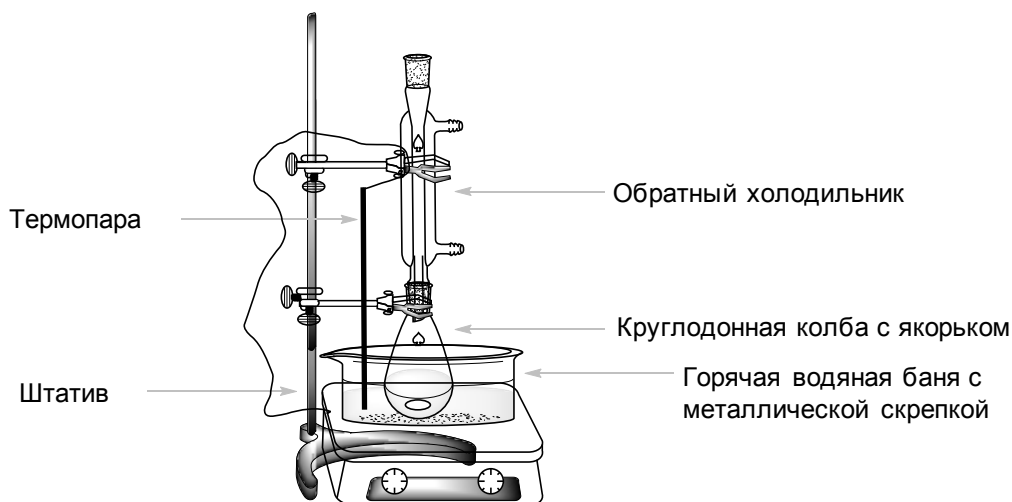


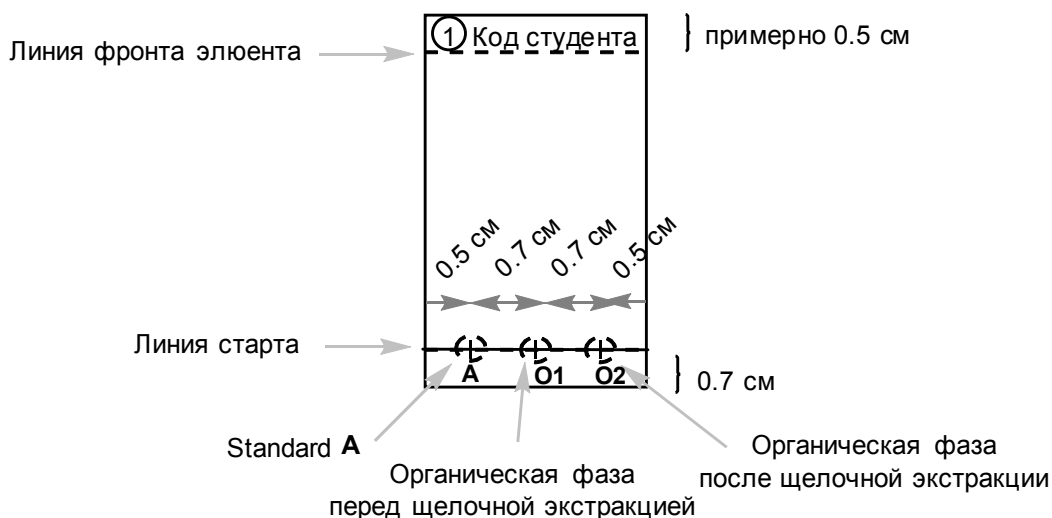
Рисунок 1. Установка для нагревания реакционной смеси на водяной бане.

4. Когда температура бани достигнет 75 °C, медленно прибавьте весь раствор NaClO (**Bleach**) к реакционной смеси через верхний конец обратного холодильника, используя маленькую стеклянную воронку. Продолжайте нагревать реакционную смесь в течение 60 минут при температуре 75 – 80 °C.
5. Затем выключите нагрев на магнитной мешалке. Ослабьте зажим на верхней лапке и поднимите колбу с реакционной смесью так, чтобы она оказалась выше водяной бани. (ВНИМАНИЕ! Не прикасайтесь к колбе. Она горячая!) Оставьте реакционную смесь остывать на 15 минут.



## II. Обработка реакционной смеси

1. Поместите делительную воронку в металлическое кольцо и разместите под ней колбу Эрленмеера на 50 см<sup>3</sup> без шлифа под ней. Перелейте охлажденную реакционную смесь в делительную воронку с использованием стеклянной воронки. Из стеклянной воронки извлеките магнитный якорек пинцетом. Отмерьте 5 см<sup>3</sup> этилацетата (**EtOAc**) и промойте им реакционную колбу. Перенесите эти смывы в делительную воронку с использованием пипетки Пастера.
2. Выполнение экстракции. Подождите пока два слоя разделятся. Соберите водный слой в колбу Эрленмеера на 50 см<sup>3</sup> без шлифа. Используя маленькую стеклянную воронку, перелейте органический слой через верхний шлиф в колбу Эрленмеера на 25 см<sup>3</sup>. Сохраните обе фазы!
3. Перенесите водный слой из колбы Эрленмеера на 50 см<sup>3</sup> в делительную воронку, используя маленькую воронку. Отмерьте еще 5 см<sup>3</sup> этилацетата и повторите экстракцию (пункт No. II.2). Объедините органические фазы в колбе Эрленмеера на 25 см<sup>3</sup> Сохраните обе фазы!
4. Выполнение ТСХ. Проверьте пластинку ТСХ перед ее использованием. Поцарапанные негодные пластинки можно заменить без штрафа. Нанесите карандашом на пластинку линию старта и точки нанесения пятен образцов. Напишите номер 1 в кружочке и свой студенческий код вверху пластинки как это показано на Рисунке 2. Растворите данный Вам образец 2-ацетонафтона в баночке (**Standard A**) в ~2 см<sup>3</sup> этанола (приблизительно 1 полная стеклянная пипетка Пастера). Отметьте три стартовых места для пятен как **A**, **O1**, и **O2**. Нанесите 1 μl (одно касание 5 μl капилляра) стандарта **A** и органической фазы из пункта II.3 (**O1**). Пятно **O2** вы поставите позже.



**Рисунок 2.** Инструкция для разметки пластины для ТСХ.

5. Проведите экстракцию объединенной органической фазы дважды 5 см<sup>3</sup> 5% раствора Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Соберите водную фазу в ту же колбу Эрленмеера на 50 см<sup>3</sup> без шлифа, куда собирали водную фазу после первой экстракции.
6. Промойте органическую фазу в воронке 5 см<sup>3</sup> деионизированной воды. Добавьте водную фазу к объединенным водным экстрактам. Перелейте органическую фазу (**O2**)



через верхний шлиф в колбу Эрленмеера на 50 см<sup>3</sup> со шлифом. Нанесите 1  $\mu$ l раствора **O2** на Вашу пластинку ТСХ, приготовленную в пункте II.4 (Пластинка 1).

7. Проведение анализа ТСХ. Возьмите стаканчик на 50 см<sup>3</sup> и налейте в него  $\sim$  2 см<sup>3</sup> **TLC eluent**. Поместите туда пластинку ТСХ, накройте стаканчик чашечкой Петри и подождите пока элюент не поднимется до уровня 0.5 см от верхнего края пластинки. Вытяните пластинку ТСХ пинцетом, отметьте фронт элюента и оставьте пластинку просохнуть на воздухе. Поместите пластинку ТСХ под UV лампу в вытяжном шкафу. Обведите карандашом проявившееся пятна и рассчитайте  $R_f$  исходного соединения **A** и продукта **B**. Поместите свою пластинку ТСХ в полиэтиленовый пакет с застежкой для хранения.

*Примечание 1:* Пятно продукта **B** может иметь хвост на хроматограмме, поэтому избегайте нанесения избытка образца на пластину.

*Примечание 2:* В некоторых случаях, два дополнительных пятна с очень низкой светимостью, которые соответствуют побочным продуктам, могут быть видны в объединенной органической фазе **O1** и **O2**. В этом случае рассчитайте значение  $R_f$  для пятна/пятен с максимальной светимостью.

*Примечание 3:* Если органический слой **O2** содержит оба вещества, исходное **A** и продукт **B**, повторите экстракцию раствором Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и водой (пункты II.5 и II.6). В этом случае вы должны повторить ТСХ (Пластинка 2) и сдать ее. На эту пластинку необходимо наносить только стандарт **A** и органическую фазу **O2**. Пометьте ее цифрой **2** в кружочке и вашим студенческим кодом на верху пластинки. Используйте новую порцию элюента для элюирования Пластинки 2.

- P1.2 Ответьте на следующие вопросы касательно Пластинки(-ок) ТСХ. Для Пластинки 1 рассчитайте значения  $R_f$  для соединений **A** и **B**. Запишите результаты до второго знака после запятой.

На основании ТСХ ваш органический слой <b>O1</b> содержит:		
	ДА	НЕТ
Исходное вещество <b>A</b>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Продукт <b>B</b>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
На основании ТСХ ваш конечный органический слой <b>O2</b> содержит:		
	ДА	НЕТ
Исходное вещество <b>A</b>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Продукт <b>B</b>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Расчет $R_f(\mathbf{A})$ :		
$R_f(\mathbf{A}) =$		
Расчет $R_f(\mathbf{B})$ :		
$R_f(\mathbf{B}) =$		



### III. Реакция с реагентом Брейди.

*Внимание:* Используйте перчатки! Реагент Брейди окрашивает кожу и поверхности. При попадании на поверхность немедленно протрите этанолом. Если необходимо, то замените перчатки.

Разогрейте водяную баню до 80 °С. Поместите магнитный якорь в колбу Эрленмейера со шлифом объемом 50 см<sup>3</sup>, содержащую органическую фазу **O2** из пункта II.6. Добавьте 0.300 г 2,4-динитрофенилгидразина (**DNPH**). С помощью градуированного цилиндра отмерьте 10 см<sup>3</sup> этанола. Для более полного переноса **DNPH** в колбу Эрленмейера промойте баночку 5 × 2 см<sup>3</sup> этанола используя стеклянную пипетку Пастера. Поместите колбу Эрленмейера в горячую водяную баню, присоедините холодильник (аналогично показанному на Рис. 1), который предварительно промыли этанолом. Используя воронку добавьте 3 см<sup>3</sup> 20%-ной HCl через верх холодильника. Перемешивайте реакционную смесь 2 минуты при 80 °С. Наблюдайте образование красивых оранжевых кристаллов продукта **C**. После этого выключите нагрев плитки-мешалки и извлеките колбу из водяной бани. (*Внимание!* Касайтесь только лапки, колба – горячая.) Дайте реакционной смеси охладиться 15 минут, а после – поместите колбу в холодную водяную баню (полученную выливанием холодной водопроводной воды в стакан объемом 150 см<sup>3</sup>).

### IV. Выделение продуктов

1. Проверьте pH объединенной водной фазы, полученной в пункте II.6. Подкислите её до pH 2 (проверьте pH при помощи индикаторной бумаги) осторожно добавляя 20%-ный раствор HCl (для этого должно потребоваться примерно 2 см<sup>3</sup> раствора HCl). Наблюдайте образование белого осадка продукта **B**.
2. Соберите установку для фильтрования (Рис. 3). Используйте стеклянный фильтр с пористостью **S2** (помеченный белым кружочком) и не забудьте закрепить установку с помощью малой лапки. Присоедините вакуумный шланг к колбе Бунзена. Аккуратно вылейте суспензию продукта **B** (пункт IV.1) в стеклянный фильтр, обязательно дайте осадку осесть на фильтр, и откройте кран с вакуумом. **ВНИМАНИЕ: уведомите лаборанта перед и после использования вакуумного крана!** Промойте осадок дважды порциями деионизированной воды по 6 см<sup>3</sup> пока pH фильтрата не станет примерно 6. Оставьте осадок на фильтре на 5 минут при подключенном вакууме чтобы удалить большую часть воды. Отсоедините источник вакуума. Используйте шпатель для переноса белого продукта **B** в стеклянную баночку подписанную **Student code B**. После переноса вещества не закрывайте баночку чтобы дать веществу высохнуть. Вылейте фильтрат в раковину и промойте колбу Бунзена.

*Примечание:* Будьте осторожны чтобы не наскрести стекла из фильтра в ваш продукт!

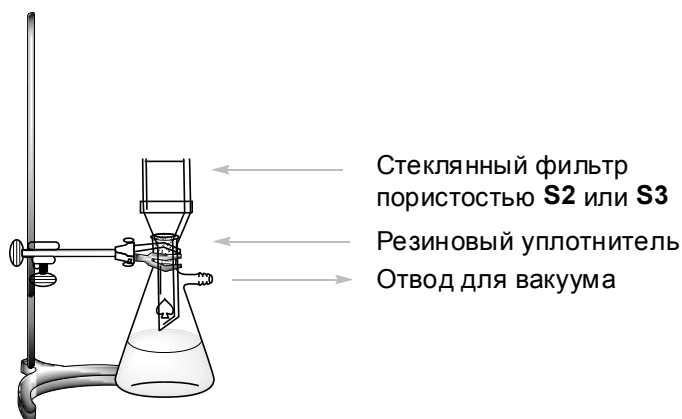


Рисунок 3. Установка для фильтрации отсасыванием.

3. Соберите установку для фильтрации в вакууме используя стеклянный фильтр с пористостью **S3** (помеченный оранжевым кружочком) так же, как в пункте IV.2. Переместите суспензию продукта **C** (пункт III) на стеклянный фильтр, подождите минуту и откройте вакуум. НЕ перемешивайте и не скребите шпателем осадок во время фильтрации и промывания во избежание просачивания осадка сквозь фильтр. Промойте осадок три раза по 5 см<sup>3</sup> этанола (всего 15 см<sup>3</sup>) до тех пор, пока pH фильтрата не станет нейтральным. После этого, отсасывайте осадок на фильтре в течение 5 минут. Перекройте вакуумный кран и отсоедините шланг. Используйте шпатель для переноса оранжевого продукта C в стеклянную баночку, помеченную **Student code C** и оставьте ее открытой на столе для высыхания. Вылейте фильтрат в бутылку **Organic waste**.

*Примечание:* Если продукт прошел через пористый фильтр, отфильтруйте суспензию еще раз. Если продукт прошел через пористый фильтр снова, обратитесь к лаборанту.

Ваш лаборант подпишет ваши листы ответов и заберет со стола:

- Стеклянные баночки помеченные **Student code B** и **Student code C**, в которых находятся ваши продукты;
- Пластинки ТСХ в полиэтиленовом пакете с застежкой, отмеченным вашим **Студенческим кодом**



**Переданные образцы:**

- Продукт **В**
- Продукт **С**
- ТСХ пластинка 1
- ТСХ пластинка 2 (если необходимо)

**Подписи:**

\_\_\_\_\_  
Студент

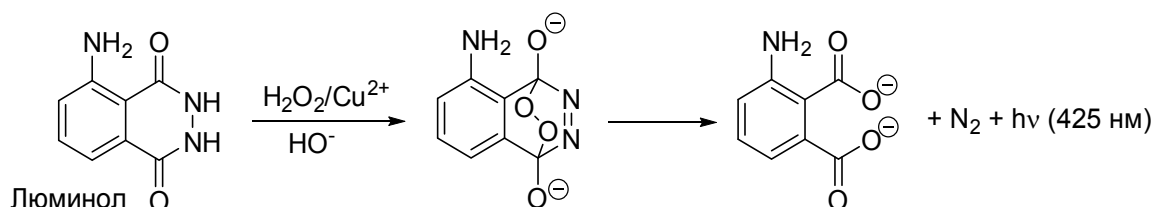
\_\_\_\_\_  
Лаборант



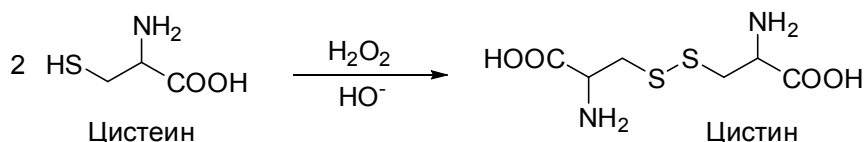
Практическая Задача P2  13 баллов	Вопрос	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	Всего
	Очки	30	30	7	3	4	6	80
	Результат							

## Задача P2. Реакция со свечением

Люминол – хорошо известный хемолюминофор. В присутствии катализатора, например,  $\text{Cu}^{2+}$ , он реагирует с окислителями, самым типичным из которых является  $\text{H}_2\text{O}_2$ , образуя электронно-возбужденные продукты. Последние переходят в основное состояние, испуская голубой свет:



Эту реакцию можно осуществить в режиме химических часов, при котором свет появляется не сразу, а через некоторое время, называемое индукционным периодом. При добавлении цистеина,  $\text{Cu(II)}$  восстанавливается до  $\text{Cu(I)}$  и связывается в комплекс  $\text{Cu(I)}$ –цистеин, который не окисляет люминол. Однако, это ингибирование временное. Ряд реакций с участием  $\text{H}_2\text{O}_2$  приводит к постепенному окислению цистеина:



После того, как весь цистеин окислится,  $\text{Cu(I)}$  обратно превращается в  $\text{Cu(II)}$ , и каталитическая активность восстанавливается. В этот момент происходит голубая хемолюминесцентная вспышка. Время появления вспышки может использоваться для изучения скорости окисления цистеина с медным катализатором.

### Методика

**Внимание:** Все растворы и пипетки держите подальше от электроплиток!

Небольшие изменения температуры не вызовут проблем, так как ваши результаты будут оцениваться с учетом той температуры, которую вы укажете. Вы также не потеряете баллов, даже если вы приведете данные при разных температурах. Однако, чрезмерного нагревания, которое может случиться вблизи электроплитки, следует избегать.

**Важно:** Записывайте все значения с требуемым числом значащих цифр или знаков после запятой. Грубое округление может привести к тому, что правильный ответ нельзя будет отличить от неправильного.



### Общий план эксперимента

В части I вам надо будет разбавить два исходных раствора, которые даны в более концентрированном виде. В части II вы измерите время прохождения реакции для двух наборов концентраций реагентов, которые приведены в таблице:

	Объем в черной пробирке			В пробирке Эппендорфа	
	Water	Luminol in NaOH	Cys dil.	Cu	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> dil.
<b>Набор №1</b>	3.00 см <sup>3</sup>	2.50 см <sup>3</sup>	3.30 см <sup>3</sup>	0.50 см <sup>3</sup>	0.70 см <sup>3</sup>
<b>Набор №2</b>	3.30 см <sup>3</sup>	2.50 см <sup>3</sup>	3.30 см <sup>3</sup>	0.50 см <sup>3</sup>	0.40 см <sup>3</sup>

Мы рекомендуем, чтобы перед тем, как сделать точные измерения, вы провели пробный эксперимент, чтобы понять методику.

Поскольку скорость реакции зависит от температуры, значения температуры надо записывать во всех опытах. Температуру реакционной смеси надо измерить СРАЗУ ЖЕ ПОСЛЕ ТОГО, как вы записали время появления голубой вспышки.

При каждом измерении значение температуры, указанное на дисплее термометра, должно быть скорректировано путем добавления калибровочной постоянной термометра. Эта постоянная записана на листке, находящемся в корзине для Задачи 2.

После этого каждое время реакции  $t(x\text{ }^\circ\text{C})$ , измеренное при  $x\text{ }^\circ\text{C}$  (скорректированное), необходимо пересчитать на время  $t(25\text{ }^\circ\text{C})$ , за которое реакция протекала бы при  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Для этого значение  $t(x\text{ }^\circ\text{C})$  надо просто умножить на нормировочный коэффициент  $n_{x \rightarrow 25}$ :

$$t(25\text{ }^\circ\text{C}) = n_{x \rightarrow 25} t(x\text{ }^\circ\text{C})$$

Значения нормировочных коэффициентов  $n_{x \rightarrow 25}$  при различных температурах приведены в таблице P2 в конце текста задачи.

### I. Разбавление исходных концентрированных растворов

Изначально вам даны концентрированные растворы H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2.00 моль×дм<sup>-3</sup>) и цистеина (0.100 моль×дм<sup>-3</sup>), обозначенные **H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> conc.** и **Cys conc.** Используя пипетку Мора на 5 см<sup>3</sup> и мерную колбу на 50 см<sup>3</sup>, разбавьте 5.00 см<sup>3</sup> каждого из этих растворов до 50.00 см<sup>3</sup> деионизированной водой и перенесите разбавленные растворы в бутылочки, обозначенные **H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dil.** и **Cys dil.**

Для измерения объемов подпишите маркером пипетки для каждого из реактивов и используйте только их. Пипетки на 5 см<sup>3</sup> предназначены для растворов **Luminol in NaOH**, **Cys dil.**, и **Water**, пипетки на 1 см<sup>3</sup> – для растворов **Cu** (2.00 ммоль×дм<sup>-3</sup>) и **H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dil.**

### II. Методика проведения реакции

*Внимание:* Прежде чем выполнять эксперимент, внимательно прочитайте весь раздел II.

1. Поставьте черную пробирку в колбу Эрленмейера, выполняющую роль держателя. Используя соответствующие пипетки, перенесите в пробирку необходимые объемы воды и растворов **Luminol in NaOH** и **Cys dil.**





2. Поставьте пробирку Эппендорфа в пластиковый стаканчик и внесите в нее необходимые объемы растворов **Cu** и **H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dil.**
3. **Сразу же, без промедления** аккуратно внесите пробирку Эппендорфа внутрь черной пробирки. Это надо сделать **очень осторожно, не перемешивая** два раствора!
4. Закройте черную пробирку завинчивающейся крышкой. Убедитесь, что крышка закрыта плотно, так как пробирку придется трясти. **Внимание: Не завинчивайте крышку чересчур сильно**, иначе пробирка треснет и начнет протекать. Если это произошло, надо сразу же попросить замену (штраф за это будет по обычным правилам).
5. Приготовьте секундомер и возьмите его в руку. Запустите секундомер в тот момент, когда вы начнете трясти черную пробирку для перемешивания растворов внутри нее. Для тщательного перемешивания надо сильно трясти в течение первых 10 секунд, не меньше.
6. После этого поставьте пробирку обратно в колбу Эрленмейера, снимите крышку и внимательно наблюдайте сверху за раствором внутри нее. От яркого света лучше заслонить пробирку ладонью. Через некоторое время вы увидите яркую голубую вспышку по всему объему раствора. В этот момент остановите секундомер.
7. Сразу же после вспышки вставьте металлический зонд цифрового термометра внутрь черной пробирки. Подождите, пока показания стабилизируются (обычно от 10 до 30 с), и запишите показания секундомера и термометра.
8. С помощью пинцета выньте пробирку Эппендорфа из черной пробирки. После каждого эксперимента надо вылить из пробирок растворы, промыть пробирки и протереть их досуха бумажными салфетками.



### Обработка измеренных данных

P2.1 В таблицу, приведенную ниже, запишите полученные результаты для набора концентраций № 1. К температуре, показанной термометром, прибавьте калибровочную постоянную термометра. Для каждой полученной температуры из таблицы P2 (в конце задания) выберите нормировочный коэффициент  $n_{x \rightarrow 25}$  и пересчитайте время реакции на 25 °C. Если ваша температура выходит за пределы значений в таблице P2 (что маловероятно), обратитесь за значением  $n_{x \rightarrow 25}$  к лаборанту.

*Примечание:* Погрешность измерения объемов составляет  $\pm 0.1 \text{ см}^3$ ; погрешность нормированного времени реакции для набора № 1 равна  $\pm 2.3 \text{ с}$ .

(Делайте столько измерений, сколько считаете нужным. Нет необходимости заполнять все строки таблицы. Оцениваться будут только принятые вами значения.)

	Номер опыта	Время реакции [с] 1 цифра после запятой	Температура на дисплее термометра [°C] 1 цифра после запятой	Скорректированная температура [°C] 1 цифра после запятой	Время реакции, нормированное на 25 °C [с] 3 значащие цифры
Набор концентраций №1	1				
	2				
	3				
	Принятое вами значение нормированного времени реакции для набора концентраций №1				



P2.2 В таблицу ниже запишите результаты измерений, значения скорректированной температуры и времени реакции, нормированного на 25 °С, для набора концентраций №2.

*Примечание:* Погрешность измерения объемов составляет  $\pm 0.1 \text{ см}^3$ ; погрешность нормированного времени реакции для набора №2 равна  $\pm 3.0 \text{ с}$ .

(Делайте столько измерений, сколько считаете нужным. Нет необходимости заполнять все строки таблицы. Оцениваться будут только принятые вами значения.)

	Номер опыта	Время реакции [с] 1 цифра после запятой	Температура на дисплее термометра [°С] 1 цифра после запятой	Скорректированная температура [°С] 1 цифра после запятой	Время реакции, нормированное на 25 °С [с] 3 значащие цифры
Набор концентраций №2	1				
	2				
	3				
	Принятое вами значение нормированного времени реакции для набора концентраций №2				



P2.3 На основе описания методики и концентраций исходных растворов (приведенных в списке реактивов и в Части I методики), рассчитайте начальные концентрации цистеина, меди и  $\text{H}_2\text{O}_2$  для обоих наборов концентраций.

Выразите в минутах принятые вами значения времени реакции ( $t_1$  и  $t_2$ ) из пунктов P2.1 и P2.2 и рассчитайте соответствующие значения скорости реакции расходования цистеина ( $v_1$  и  $v_2$ ) в  $\text{ммоль} \times \text{дм}^{-3} \times \text{мин}^{-1}$ . Примите, что эта скорость остается постоянной в течение всей реакции.

Если вы не смогли получить ответ, для последующих расчетов примите значение скорости реакции равное 11.50 для набора №1 и 5.500 для набора №2.

	Начальные концентрации [ммоль×дм <sup>-3</sup> ] 3 значащие цифры			Принятое время реакции [мин] 4 значащие цифры	Скорость реакции [ммоль×дм <sup>-3</sup> ×мин <sup>-1</sup> ] 4 значащие цифры
	Цистеин	Медь [Cu]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		
Набор конц. №1					
Набор конц. №2					

P2.4 Считая, что скорость реакции можно выразить степенной зависимостью

$$v = k [\text{H}_2\text{O}_2]^p$$

рассчитайте на основе ваших экспериментальных данных порядок реакции  $p$  по  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Приведите ваши расчеты и запишите ответ с 2 знаками после запятой.

Ответ:	$p =$
Расчеты:	



Более точно зависимость скорости реакции окисления цистеина от концентраций описывается выражением:

$$v = k_1[\text{H}_2\text{O}_2][\text{Cu}] + k_2[\text{Cu}]$$

- P2.5 Используя данные из п. P2.3, получите выражение для скорости реакции  $v$  как линейной функции концентрации  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ , найдите тангенс угла наклона и точку пересечения с вертикальной осью. Запишите ответ с точностью 4 значащие цифры. Если вы не смогли найти ответ, используйте для расчетов значения  $a = b = 11.50$ .

Ответ (расчеты приводить не нужно, не забудьте про единицы измерения):

$$v = a[\text{H}_2\text{O}_2] + b \quad a = \quad b =$$

- P2.6 Используя результаты из п. P2.5, рассчитайте константы скорости  $k_1$  и  $k_2$ . Запишите ответ с точностью 3 значащие цифры.

Ответ (не забудьте про единицы измерения):

$$k_1 = \quad k_2 =$$

Расчеты:



**Таблица P2.** Нормировочные коэффициенты  $k_{x \rightarrow 25}$  для пересчета времен реакции при разных температурах на температуру 25.0 °C. “Temp °C” – температура в °C, “Set #1” – набор № 1, “Set #2” – набор № 2.

Temp. °C	Set #1	Set #2
22.0	0.8017	0.8221
22.1	0.8076	0.8274
22.2	0.8135	0.8328
22.3	0.8195	0.8382
22.4	0.8255	0.8437
22.5	0.8316	0.8492
22.6	0.8377	0.8547
22.7	0.8438	0.8603
22.8	0.8500	0.8659
22.9	0.8563	0.8715
23.0	0.8626	0.8772
23.1	0.8690	0.8829
23.2	0.8754	0.8887
23.3	0.8818	0.8945
23.4	0.8884	0.9004
23.5	0.8949	0.9063
23.6	0.9015	0.9122
23.7	0.9082	0.9182
23.8	0.9149	0.9242
23.9	0.9217	0.9303
24.0	0.9285	0.9364
24.1	0.9354	0.9425
24.2	0.9424	0.9487
24.3	0.9494	0.9550
24.4	0.9564	0.9613
24.5	0.9636	0.9676
24.6	0.9707	0.9740
24.7	0.9780	0.9804
24.8	0.9852	0.9869
24.9	0.9926	0.9934
25.0	1.0000	1.0000
25.1	1.0075	1.0066
25.2	1.0150	1.0133
25.3	1.0226	1.0200
25.4	1.0302	1.0268
25.5	1.0379	1.0336
25.6	1.0457	1.0404

Temp. °C	Set #1	Set #2
25.7	1.0536	1.0474
25.8	1.0614	1.0543
25.9	1.0694	1.0613
26.0	1.0774	1.0684
26.1	1.0855	1.0755
26.2	1.0937	1.0827
26.3	1.1019	1.0899
26.4	1.1102	1.0972
26.5	1.1186	1.1045
26.6	1.1270	1.1119
26.7	1.1355	1.1194
26.8	1.1441	1.1268
26.9	1.1527	1.1344
27.0	1.1614	1.1420
27.1	1.1702	1.1497
27.2	1.1790	1.1574
27.3	1.1879	1.1651
27.4	1.1969	1.1730
27.5	1.2060	1.1809
27.6	1.2151	1.1888
27.7	1.2243	1.1968
27.8	1.2336	1.2049
27.9	1.2430	1.2130
28.0	1.2524	1.2212
28.1	1.2619	1.2294
28.2	1.2715	1.2377
28.3	1.2812	1.2461
28.4	1.2909	1.2545
28.5	1.3008	1.2630
28.6	1.3107	1.2716
28.7	1.3207	1.2802
28.8	1.3307	1.2889
28.9	1.3409	1.2976
29.0	1.3511	1.3064
29.1	1.3615	1.3153
29.2	1.3719	1.3243
29.3	1.3823	1.3333

Temp. °C	Set #1	Set #2
29.4	1.3929	1.3424
29.5	1.4036	1.3515
29.6	1.4143	1.3607
29.7	1.4252	1.3700
29.8	1.4361	1.3793
29.9	1.4471	1.3888
30.0	1.4582	1.3983
30.1	1.4694	1.4078
30.2	1.4807	1.4175
30.3	1.4921	1.4272
30.4	1.5035	1.4369
30.5	1.5151	1.4468
30.6	1.5267	1.4567
30.7	1.5385	1.4667
30.8	1.5503	1.4768
30.9	1.5623	1.4869
31.0	1.5743	1.4972
31.1	1.5865	1.5075
31.2	1.5987	1.5179
31.3	1.6111	1.5283
31.4	1.6235	1.5388
31.5	1.6360	1.5495
31.6	1.6487	1.5602
31.7	1.6614	1.5709
31.8	1.6743	1.5818
31.9	1.6872	1.5927
32.0	1.7003	1.6038
32.1	1.7135	1.6149
32.2	1.7268	1.6260
32.3	1.7402	1.6373
32.4	1.7536	1.6487
32.5	1.7673	1.6601
32.6	1.7810	1.6716
32.7	1.7948	1.6833
32.8	1.8087	1.6950
32.9	1.8228	1.7068
33.0	1.8370	1.7186



<b>Практическая Задача 3 13 баллов</b>	Вопрос	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	
	Очки	3	20	2	2	16	
	Результат						
	Вопрос	3.6	3.7	3.8	3.9	3.10	<b>Всего</b>
	Очки	4	20	2	4	2	<b>75</b>
	Результат						

## Задача P3. Идентификация минеральной воды

В Словакии зарегистрировано много видов природных минеральных вод. Массовая концентрация наиболее важных ионов в такой воде приводится на упаковке.

Ваша задача заключается в идентификации торговой марки (из Таблицы P3.1) выданного вам образца минеральной воды.

*Примечание:* CO<sub>2</sub> полностью удален из выданного вам образца.

**Таблица P3.1.** Массовая концентрация ионов в некоторых видах Словацких минеральных вод (по данным производителя воды).

№.	Торговая марка	Массовая концентрация иона, мг×дм <sup>-3</sup>						
		Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
1	Kláštorná	290	74	71	16	15	89	1 341
2	Budišská	200	50	445	50	25	433	1 535
3	Baldovská	378	94	90	0	78	215	1 557
4	Santovka	215	67	380	45	177	250	1 462
5	Slatina	100	45	166	40	104	168	653
6	Fatra	45	48	550	16	36	111	1 693
7	Ľubovnianska	152	173	174	5	10	20	1 739
8	Gemerka	376	115	85	0	30	257	1 532
9	Salvator	473	161	214	30	116	124	2 585
10	Brusnianska	305	101	187	35	59	774	884
11	Maxia	436	136	107	18	37	379	1 715

**Примечания:**

- При записи расчетов обязательно используйте обозначения переменных, указанные в тексте задачи.
- Вам выдана набухшая катионообменная смола (**Catex**) в  $H^+$  форме. Используйте толстую пластиковую пастеровскую пипетку для работы с ней. Смола не должна быть сухой. Если она немного подсохла, добавьте к ней деионизованную воду.
- Молярные концентрации используемых стандартных растворов:  
 $c(NaOH) = 0.2660 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$      $c(EDTA) = 5.965 \times 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$

**Методика эксперимента**

1.a Перенесите в мерный цилиндр  $5.00 \text{ см}^3$  катионообменной смолы **Catex** (см. рис.) (объем  $V_1$ ). С помощью деионизованной воды количественно перенесите отмеренное количество смолы в колбу для титрования. Добавьте в эту колбу некоторое количество воды (чтобы суспензию можно было легко перемешивать, а также можно было бы наблюдать цвет раствора над ионообменной смолой).

1.b Добавьте 3–4 капли раствора индикатора бромтимолового голубого (**БТВ**) и примерно 1 г (половина пластиковой ложки) твердого  $NaCl$ . Перемешайте суспензию до полного растворения соли, а затем оттитруйте стандартным раствором гидроксида натрия (объем  $V_2$ ) до перехода окраски от желтой до голубой. Вблизи точки эквивалентности титруйте медленно при энергичном перемешивании для того, чтобы дать возможность анализируемому веществу продиффундировать из скелета набухших гранул смолы в раствор. Повторите титрование необходимое число раз.

1.c После окончания титрования каждого образца слейте большую часть водного раствора над смолой, а оставшуюся суспензию перенесите в контейнер для отходов с надписью **Waste catex**.







P3.1 Запишите уравнения всех химических реакций, протекающих в разделе 1. В уравнениях для смолы в  $H^+$  форме используйте обозначение R-H, а для индикатора - HInd.

P3.2 Занесите экспериментальные данные в таблицу.

(Не обязательно заполнять все строки)

Номер титрования №	Объем смолы Catex $V1$ [см <sup>3</sup> ]	Объем израсходованного раствора NaOH $V2$ [см <sup>3</sup> ]
1	5.00	
2		
3		
Принятое вами для расчетов значение $V2$ с 4 значащими цифрами		



P3.3 Приведите формулу для расчета и, используя принятое вами значение  $V_2$ , **рассчитайте** ионообменную емкость смолы  $Q_v(\text{H}^+)$  в ммоль $\times$ см $^{-3}$ .

Расчеты:

Если у вас не получилось рассчитать величину  $Q_v(\text{H}^+)$ , при последующих расчетах используйте для нее значение 1.40 ммоль $\times$ см $^{-3}$ .

- 2.a С помощью мерного цилиндра отмерьте 5.00 см $^3$  смолы **Catex** (объем  $V_3$ ). Количественно перенесите смолу в стакан на 250 см $^3$ . С помощью пипетки Мора добавьте в стакан аликвоту 50.00 см $^3$  выданного вам образца минеральной воды (объем  $V_4$ ) и тщательно перемешайте полученную смесь в течение примерно 5 минут. Используйте колбу Эрленмейера как держатель для фильтра, а также для сбора фильтрата. Отфильтруйте суспензию **Catex** через стеклянный фильтр с пористостью **S1**, промойте смолу на фильтре деионизованной водой до нейтрального pH (проверьте с помощью pH бумажки). Вылейте фильтрат в раковину.
- 2.b С помощью деионизованной воды количественно перенесите смолу **Catex** с фильтра в колбу для титрования.
- 2.c Добавьте в колбу 3–4 капли индикатора бромтимолового голубого (**БТВ**), примерно 1 г (половина пластиковой ложки) твердого NaCl и оттитруйте после перемешивания суспензию стандартным раствором гидроксида натрия (объем  $V_5$ ) до перехода окраски из желтой в голубую. Повторите титрование необходимое количество раз.
- 2.d После окончания титрования каждого образца слейте большую часть водного раствора над смолой, а оставшуюся суспензию перенесите в контейнер для отходов с надписью **Waste catex**.

P3.4 Запишите уравнения для реакций ионного обмена. Однозарядные и двухзарядные ионы обозначьте в уравнениях как  $M^+$  и  $M^{2+}$  соответственно.



P3.5 Занесите полученные в разделе 2 данные в таблицу ниже.

(Не обязательно заполнять все строки)

Номер титрования	Объем смолы Catex V3 [см <sup>3</sup> ]	Объем аликвоты образца V4 [см <sup>3</sup> ]	Объем израсходованного раствора NaOH V5 [см <sup>3</sup> ]
1	5.00	50.00	
2			
3			
Принятое вами для расчетов значение V5 с 4 значащими цифрами			

P3.6 Считайте, что в вашем растворе присутствуют только ионы M<sup>+</sup>. Для принятого вами значения V5 приведите формулу и рассчитайте молярную концентрацию катионов M<sup>+</sup> в минеральной воде,  $c^*(M^+)$  в ммоль·дм<sup>-3</sup>.

Расчеты:

Если у вас не получилось рассчитать величину  $c^*(M^+)$ , при последующих расчетах используйте для нее значение 35.00 ммоль·дм<sup>-3</sup>.

На следующей стадии работы вы проведете комплексометрическое титрование для определения суммарной концентрации ионов Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> (далее эти ионы будут обозначаться символом M<sup>2+</sup>).

3. С помощью пипетки Мора поместите аликвоту 10.00 см<sup>3</sup> (объем V6) выданного образца минеральной воды в колбу для титрования и добавьте примерно 25 см<sup>3</sup> деионизованной воды. Прибавьте в колбу 3 см<sup>3</sup> аммиачного буфера, на кончике металлического шпателя индикатора Эриохрома Черного Т (ЕВТ) и оттитруйте полученную смесь стандартным раствором EDTA до перехода окраски от винно-красной в голубую (объем V7).



P3.7 Занесите полученные в разделе 3 данные в таблицу ниже.

(Не обязательно заполнять все строки)

Номер титрования	Объем образца минеральной воды $V_6$ [см <sup>3</sup> ]	Объем израсходованного раствора EDTA, $V_7$ [см <sup>3</sup> ]
1	10.00	
2		
3		
Принятое вами для расчетов значение $V_7$ с 4 значащими цифрами		

P3.8 Для принятого вами значения  $V_7$  приведите формулу и рассчитайте молярную концентрацию катионов  $M^{2+}$  в минеральной воде,  $c(M^{2+})$  в ммоль·дм<sup>-3</sup>.

Расчеты:

Если у вас не получилось рассчитать величину  $c(M^{2+})$ , в дальнейшем используйте для нее значение 15.00 ммоль·дм<sup>-3</sup>.



4. При последующей идентификации используйте таблицу P3.2.

P3.9 В соответствующие ячейки первой строки таблицы P3.2 занесите ваши рассчитанные значения  $c(\text{M}^{2+})$  и  $c^*(\text{M}^+)$  из пунктов P3.6 и P3.8. В двух крайних правых колонках поставьте галочки (✓) в тех строках, в которых ваши экспериментальные значения  $c(\text{M}^{2+})$  и  $c^*(\text{M}^+)$  примерно соответствуют (с точностью  $\pm 10\%$ ) данным производителя воды.

Таблица P3.2

Минеральная вода		Данные от производителя воды			Соответствие эксперименту	
№	Торговая марка	$c(\text{M}^{2+})$ [ммоль·дм <sup>-3</sup> ]	$c(\text{M}^+)$ [ммоль·дм <sup>-3</sup> ]	$c^*(\text{M}^+)$ [ммоль·дм <sup>-3</sup> ]	Соответствие для $c(\text{M}^{2+})$	Соответствие для $c^*(\text{M}^+)$
Ваши значения			XXX		XXX	XXX
1	Kláštorná	10.30	3.50	24.1		
2	Budišská	7.06	20.63	34.7		
3	Baldovská	13.32	3.91	30.5		
4	Santovka	8.13	17.67	33.9		
5	Slatina	4.35	8.25	16.9		
6	Fatra	3.11	24.32	30.5		
7	Ľubovnianska	10.92	7.70	29.5		
8	Gemerka	14.13	3.70	32.0		
9	Salvator	18.46	10.07	47.0		
10	Brusnianska	11.79	9.03	32.6		
11	Maxia	16.50	5.11	38.1		



P3.10 На основании проведенного анализа укажите с помощью галочки(-чек) (✓) номер(-а) торговой марки(-ок) минеральной воды в выданном вам образце (other – другой).

№	Торговая марка	№	Торговая марка
1	Kláštorná	7	Ľubovnianska
2	Budišská	8	Gemerka
3	Baldovská	9	Salvator
4	Santovka	10	Brusnianska
5	Slatina	11	Maxia
6	Fatra	12	other



## Замена реактивов и оборудования

Наименование	Штрафные баллы	Подпись	
		Школьника	Лаборанта
	0		