


ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ТУР



**51st — International
Chemistry Olympiad
France — Paris — 2019**

Двигаем науку вместе!



 <p>Liberté • Égalité • Fraternité RÉPUBLIQUE FRANÇAISE</p>	<p>MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE ET DE LA JEUNESSE</p>	<p>MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR, DE LA RECHERCHE ET DE L'INNOVATION</p>
--	---	--

Общие указания

- Этот комплект заданий теоретического тура содержит 71 страницу.
- Вы можете начинать работу, как только услышите команду «Start».
- У вас есть 5 часов на выполнение заданий.
- Все результаты и ответы должны быть аккуратно написаны ручкой в специально отведенных ячейках на страницах комплекта. Ответы, указанные вне отведенных ячеек, оцениваться не будут.
- Если вам необходим черновик, используйте обратные стороны страниц данного комплекта. Помните, что все, что находится вне специально отведенных ячеек, оцениваться не будет.
- Используйте только те ручки и калькулятор, которые вам выданы.
- Официальная версия комплекта на английском языке доступна по запросу только для уточнения формулировок.
- Если вам необходимо покинуть экзаменационную аудиторию (сходить в туалет или перекусить), поднимите соответствующую карточку. Наблюдатель вас сопроводит.
- Если вы хотите изменить ответ на вопрос с множественным выбором, закрасьте квадратик полностью, а затем нарисуйте новый пустой квадратик рядом с ним.
- Наблюдатель сделает объявление, когда останется 30 минут до окончания тура.
- Вы должны остановить работу незамедлительно после того, как прозвучит команда «Stop». Если вы не перестанете писать в течение 30 секунд, ваша работа будет аннулирована.
- После того, как вы услышите команду «Stop», положите комплект обратно в конверт и оставайтесь на своем месте. Наблюдатель подойдет, заклеит конверт и заберет его.

УДАЧИ!

Содержание

Данный теоретический тур содержит 9 не связанных друг с другом задач. Их соответствующие баллы указаны в скобках.

Задача Т1: О ящике	(6 баллов)	стр. 8
Задача Т2: О разложении	(7 баллов)	стр. 14
Задача Т3: О хлориде серебра	(5 баллов)	стр. 21
Задача Т4: О порохе и йоде	(7 баллов)	стр. 28
Задача Т5: О наномашинах	(8 баллов)	стр. 35
Задача Т6: О блок-сополимерах	(8 баллов)	стр. 46
Задача Т7: О движении	(6 баллов)	стр. 55
Задача Т8: О инозитах	(6 баллов)	стр. 61
Задача Т9: О болеутоляющих	(7 баллов)	стр. 67

Физические константы и уравнения

В данном комплекте активности всех частиц в водном растворе приняты равными их молярной концентрации в моль/л. Для упрощения формул и выражений стандартная молярная концентрация $c^\circ = 1$ моль л⁻¹ опущена.

Постоянная Авогадро:

$$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

Универсальная газовая постоянная:

$$R = 8.314 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$$

Стандартное давление:

$$p^\circ = 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$$

Атмосферное давление:

$$P_{\text{атм}} = 1 \text{ атм} = 1.013 \text{ бар} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

Нуль по шкале Цельсия:

$$273.15 \text{ К}$$

Постоянная Фарадея:

$$F = 9.6485 \cdot 10^4 \text{ Кл моль}^{-1}$$

Ватт:

$$1 \text{ Вт} = 1 \text{ Дж с}^{-1}$$

килоВатт·час:

$$1 \text{ кВт} \cdot \text{ч} = 3.6 \cdot 10^6 \text{ Дж}$$

Постоянная Планка:

$$h = 6.6261 \cdot 10^{-34} \text{ Дж с}$$

Скорость света в вакууме:

$$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ м с}^{-1}$$

Элементарный заряд:

$$e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$$

Электрон-вольт

$$1 \text{ эВ} = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

Электрическая мощность:

$$P = \Delta E \times I$$

КПД:

$$\eta = P_{\text{полезное}} / P_{\text{приложенное}}$$

Соотношение Планка-Эйнштейна:

$$E = hc/\lambda = h\nu$$

Уравнение идеального газа:

$$pV = nRT$$

Свободная энергия Гиббса:

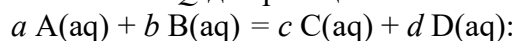
$$G = H - TS$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = -n F E_{\text{cell}}^\circ$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

Отношение Q для реакции



$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Уравнение Гендерсона-Гассельбаха:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

Уравнение Нернста-Питерсона:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

где Q это соответствующее отношение для полуреакции восстановления

$$\text{при } T = 298 \text{ К, } \frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0.059 \text{ В}$$

Закон Ламберта-Бера:

$$A = \epsilon l c$$

Кинетические законы в интегральной форме:

- Нулевой порядок:

$$[A] = [A]_0 - kt$$

- Первый порядок:

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

- Второй порядок:

$$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$$

Время полупревращения для реакций первого порядка:

$$\frac{\ln 2}{k}$$

Среднечисловая молярная масса M_n :

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

Средневесовая молярная масса M_w :

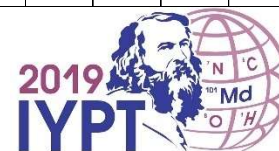
$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

Индекс полидисперсности I_p :

$$I_p = \frac{M_w}{M_n}$$

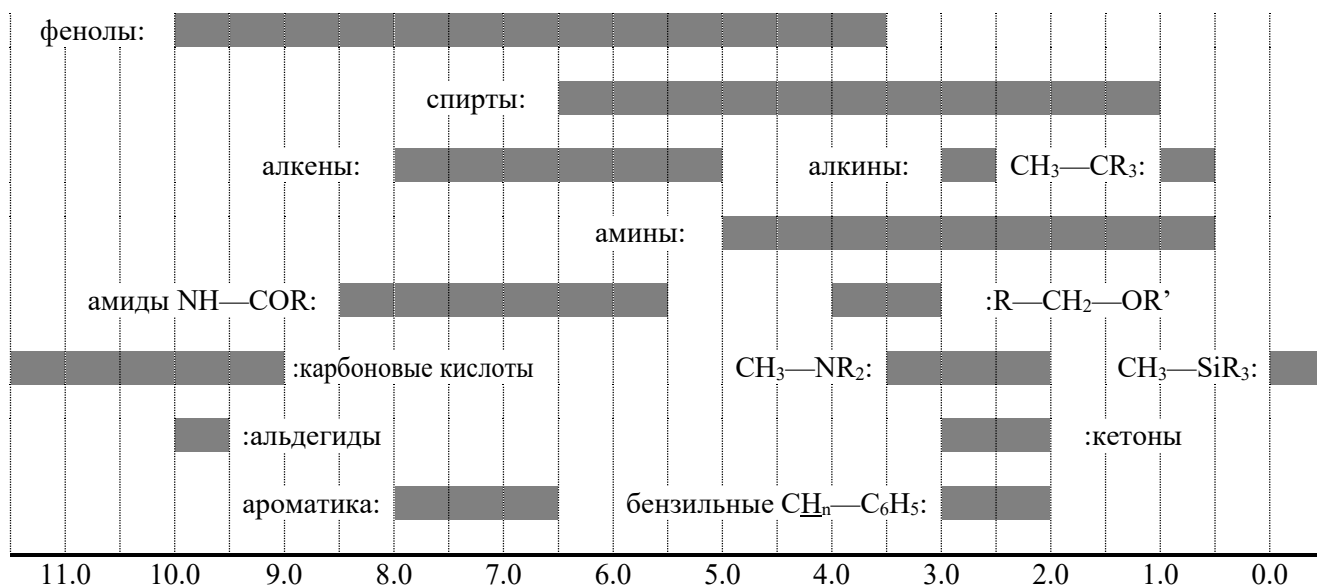
Периодическая таблица

1 H 1.008	2 He 4.003											13	14	15	16	17	18
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -
57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0			
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -			



^1H ЯМР

Химические сдвиги протонов (в ppm (м.д.) / по отношению к ТМС)

**Константы спин-спинового взаимодействия Н-Н (в Гц)**

Тип протона	$ J_{ab} $ (Гц)
$\text{R}_2\text{CH}_a\text{H}_b$	4-20
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C}-\text{CR}_2\text{H}_b$	2-12 при свободном вращении: 6-8 акс-акс (циклогексан): 8-12 акс-эkv или эkv-эkv (циклогексан): 2-5
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C}-\text{CR}_2-\text{CR}_2\text{H}_b$	при свободном вращении: < 0.1 Во всех других случаях (жесткая структура): 1-8
$\text{RH}_a\text{C}=\text{CRH}_b$	<i>цис</i> : 7-12 <i>транс</i> : 12-18
$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_a\text{H}_b$	0.5-3
$\text{H}_a(\text{CO})-\text{CR}_2\text{H}_b$	1-3
$\text{RH}_a\text{C}=\text{CR}-\text{CR}_2\text{H}_b$	0.5-2.5

эkv = экваториальный, акс = аксиальный

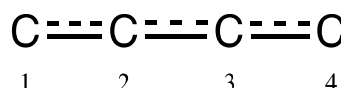
Таблица ИК спектроскопии

Вид колебаний	σ (см ⁻¹)	Интенсивность
спирт О—Н (валентные)	3600-3200	сильная
карбоновая кислота О—Н (валентные)	3600-2500	сильная
N—H (валентные)	3500-3350	сильная
≡C—H (валентные)	3300	сильная
=C—H (валентные)	3100-3000	слабая
C—H (валентные)	2950-2840	слабая
-(CO)—H (валентные)	2900-2800	слабая
C≡N (валентные)	2250	сильная
C≡C (валентные)	2260-2100	разная
альдегид C=O (валентные)	1740-1720	сильная
ангидрид C=O (валентные)	1840-1800; 1780-1740	слабая; сильная
сложный эфир C=O (валентные)	1750-1720	сильная
кетон C=O (валентные)	1745-1715	сильная
амид C=O (валентные)	1700-1500	сильная
алкен C=C (валентные)	1680-1600	слабая
ароматичные C=C (валентные)	1600-1400	слабая
CH ₂ (деформационные)	1480-1440	средняя
CH ₃ (деформационные)	1465-1440; 1390-1365	средняя
C—O—C (валентные)	1250-1050	сильная
C—OH (валентные)	1200-1020	сильная
NO ₂ (валентные)	1600-1500; 1400-1300	сильная

Задача	Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Всего
Т1	Очки	3	4	4	2	3	2	2	4.5	2.5	3	3	33
	Результат												

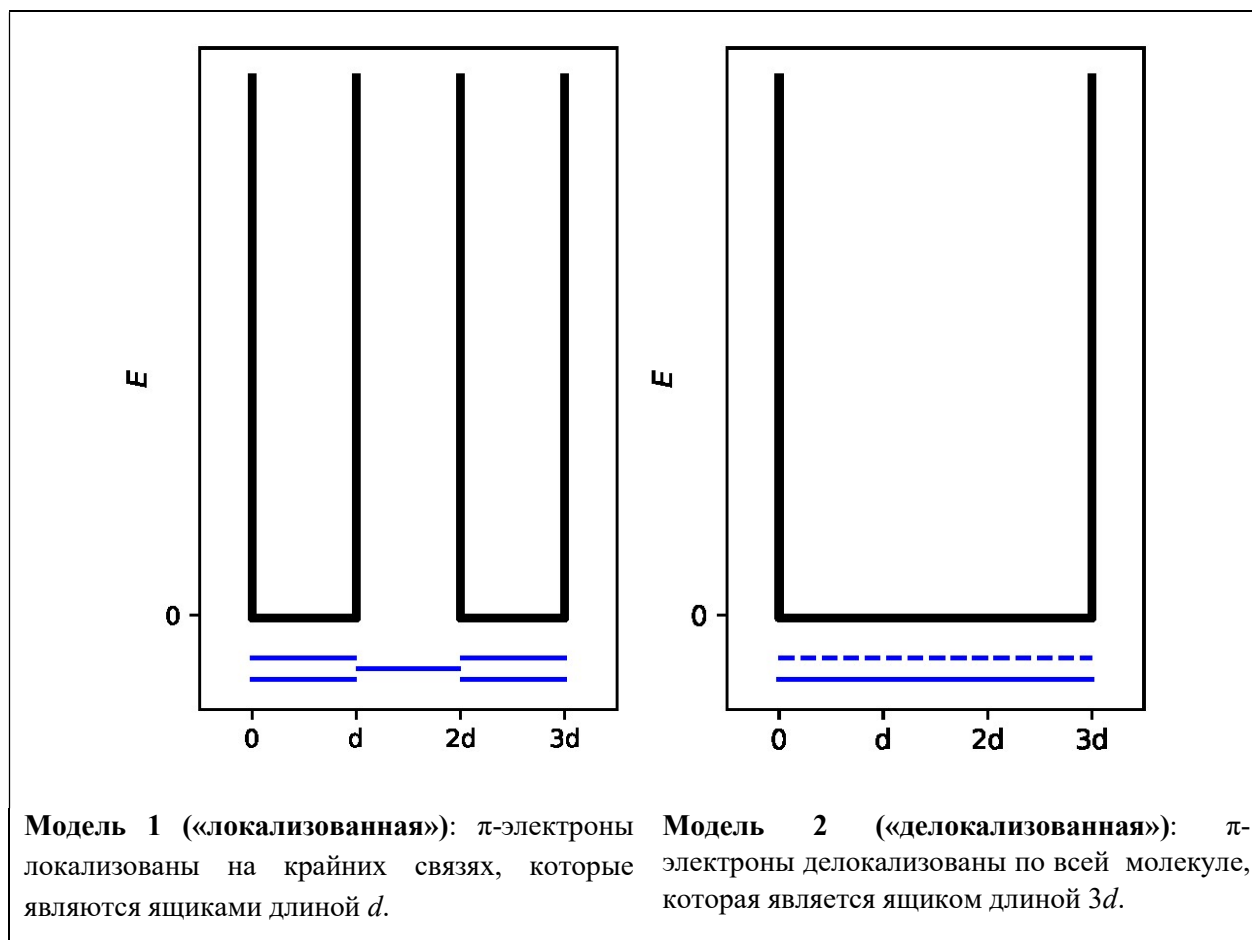
Задача Т1: О ящике

Формулу 1,3-бутадиена часто записывают как $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ с чередующимися одинарными и двойными связями. Однако, его химические свойства не согласуются с такой формулой и показывают, что π -электроны лучше описывать как распределенные по трем связям:



Эту систему можно рассматривать как одномерный потенциальный ящик с бесконечно высокими стенками, в котором электроны движутся свободно. Энергия электрона в ящике длиной L может быть определена по формуле $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$, где n – натуральное положительное число.

- Рассмотрите две разные модели, представленные ниже. **Нарисуйте** не менее, чем по три нижних энергетических уровня E_n **для каждой модели** на соответствующей диаграмме. Учтите и отразите относительное положение уровней в рамках каждой модели и между моделями.



2. **Расставьте** π -электроны в модели 1 на предыдущей диаграмме и **запишите выражение** для полной энергии π -системы в модели 1 как функцию h , m_e и d .

$$E(1) =$$

3. **Расставьте** π -электроны в модели 2 на предыдущей диаграмме и **запишите выражение** для полной энергии π -системы в модели 2 как функцию h , m_e и d .

$$E(2) =$$

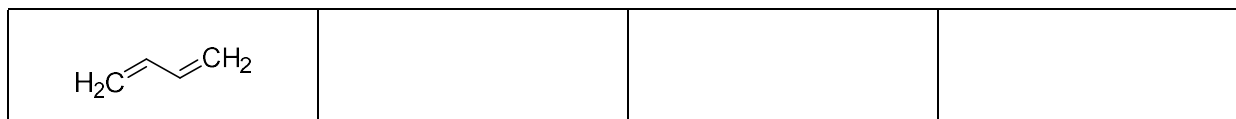
Энергия сопряжения равна полной энергии реальной π -системы минус полная энергия π -систем нескольких молекул этилена, содержащих в сумме такое же количество π -электронов.

4. **Запишите** выражение для энергии сопряжения $\Delta E_{\text{сопряжения}}$ бутадиена как функцию h , m_e и d .

$$\Delta E_{\text{сопряжения}} =$$

Модели 1 и 2 слишком примитивны. Ниже мы построим новую модель.

5. **Нарисуйте** три другие структуры Льюиса бутадиена.



Чтобы учесть собственный размер атомов углерода, построим на основе модели 2 модель 3 следующим образом:

- Новая длина ящика равна L , с началом по оси абсцисс в 0 и концом в L ;
- Атомы углерода имеют координаты по оси абсцисс $L/8$; $3L/8$; $5L/8$ и $7L/8$.

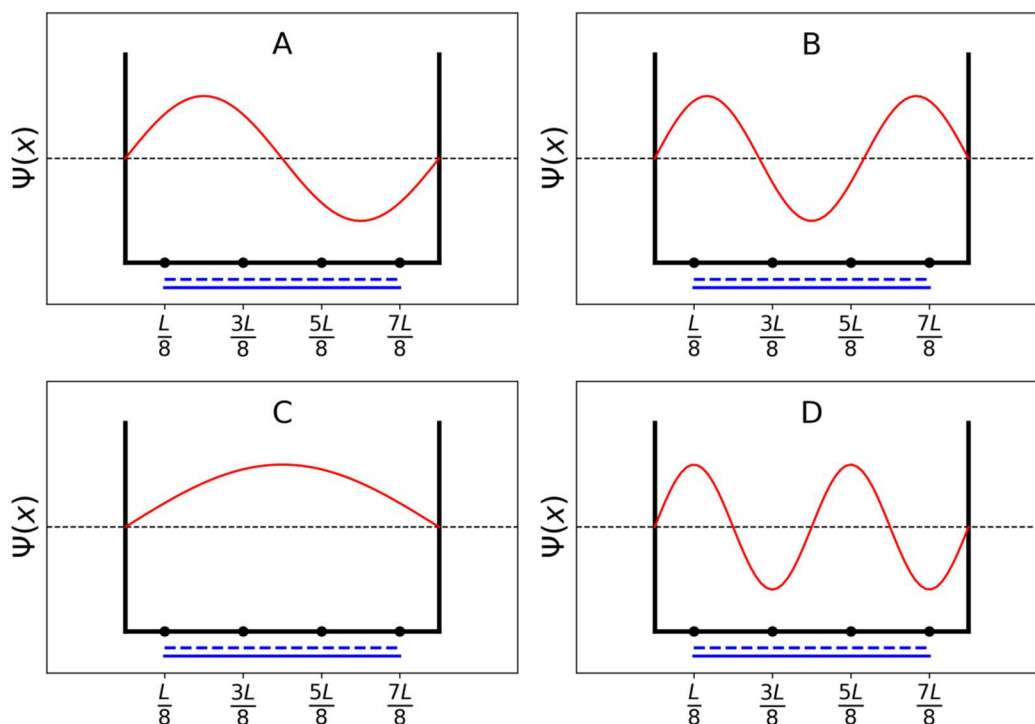
Для уровня n волновая функция π -электрона имеет вид:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

а π -электронная плотность для системы с N π -электронами равна:

$$\rho(x) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(x)|^2$$

Четыре π -волновые функции, соответствующие молекулярным орбиталям π -системы бутадиена, приведены ниже (в случайном порядке).



6. **Расположите** энергии этих четырех π -волновых функций (E_A , E_B , E_C и E_D) в ряд по возрастанию.

$< \quad < \quad <$

7. **Укажите**, какие орбитали (A, B, C или D) заполнены электронами в бутадиене.

8. В рамках модели 3, **приведите** значения π -волновых функций ψ_n для занятых орбиталей в точках 0, $L/4$ и $L/2$ для $n = 1$ и $n = 2$, выразив их через L .

$$\psi_1(0) =$$

$$\psi_1\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\psi_1\left(\frac{L}{2}\right) =$$

$$\psi_2(0) =$$

$$\psi_2\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\psi_2 \left(\frac{L}{2} \right) =$$

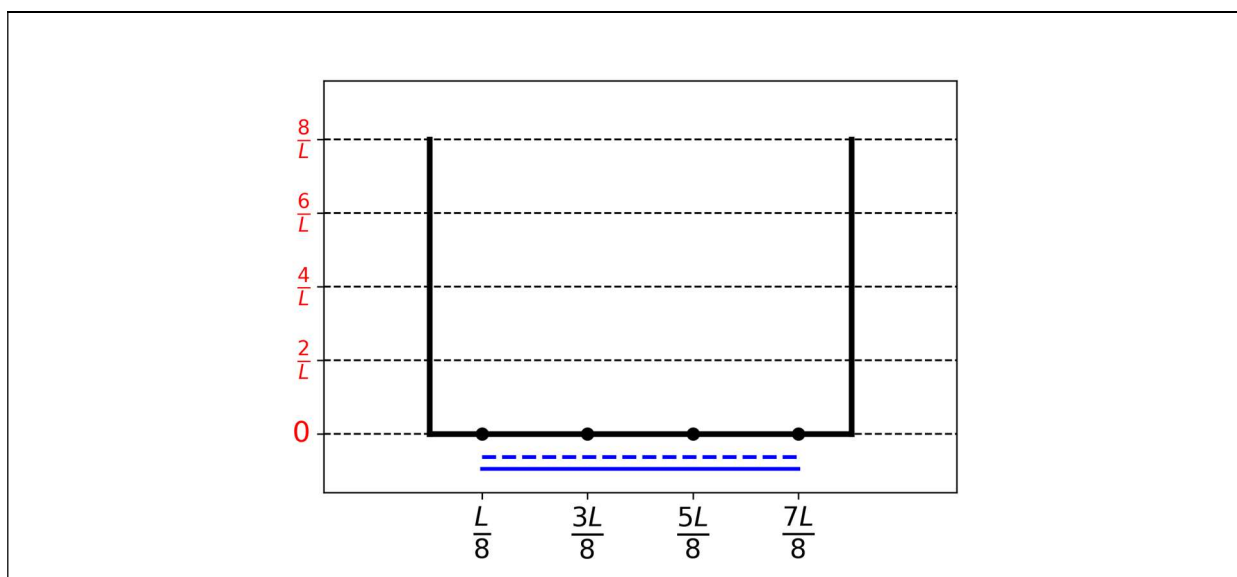
9. В рамках модели 3, **приведите** значения π -электронной плотности в точках 0, $L/4$ и $L/2$.

$$\rho(0) =$$

$$\rho \left(\frac{L}{4} \right) =$$

$$\rho \left(\frac{L}{2} \right) =$$

10. **Нарисуйте** график π -электронной плотности от 0 до L .



11. **Расположите** указанные углерод-углеродные (CC) связи (B1, B2, ..., B5) в порядке увеличения длины, используя символы = или <:

- B1: C1C2 в молекуле бутадиена
 B2 : C2C3 в молекуле бутадиена
 B3 : C3C4 в молекуле бутадиена
 B4 : CC в молекуле этана
 B5 : CC в молекуле этилена

Задача Т2	Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Всего
	Очки	1	4	2	3	3	6	4	1	8	2	
7 баллов	Результат											

Задача Т2: О разложении

Данные:

Вещество	H ₂ (г)	H ₂ O(ж)	H ₂ O(г)	O ₂ (г)
$\Delta_f H^\circ$ (кДж моль ⁻¹)	0	-285.8	-241.8	0
S_m° (Дж моль ⁻¹ К ⁻¹)	130.6	69.9	188.7	205.2

Молекулярный водород (H₂) может служить альтернативой традиционным углеродсодержащим видам топливам. Важной задачей является снижение его стоимости и воздействия на окружающую среду при его производстве. Разложение воды – одно из возможных решений этой задачи.

1. **Запишите** уравнение разложения жидкой воды на простые вещества, приняв стехиометрический коэффициент воды равным 1.

2. Используя только те термодинамические данные, которые приведены выше, **рассчитайте**, является ли эта реакция термодинамически выгодной или нет при 298 К.

Расчеты:

Выгодна ли реакция термодинамически?

Да
 Нет

Разложение воды можно осуществить с помощью электрического тока, используя два электрода в кислой среде, соединенные с источником тока (Рис. 1). Пузырьки газа образуются на обоих электродах.

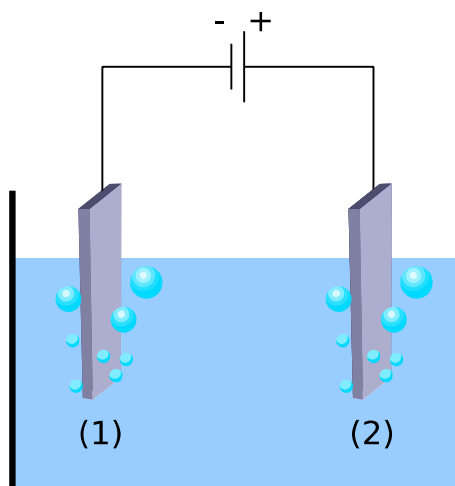


Рис. 1 – Электрохимическая ячейка для разложения воды

3. **Запишите** уравнения электрохимических полуреакций, протекающих на каждом электроде.

На электроде (1):

На электроде (2):

4. Используя только те термодинамические данные, которые приведены выше (или ответ на вопрос 2), **рассчитайте** $\Delta E_{\text{теор}}$ - минимальное необходимое напряжение между электродами для электролиза. **Приведите** результат расчета с 3 знаками после запятой. **Определите** условие, которому должно удовлетворять практически приложенное напряжение $\Delta E_{\text{прилож}}$ в сравнении с $\Delta E_{\text{теор}}$, для того, чтобы процесс разложения был термодинамически выгодным при 298 К. **Выберите** правильное условие. Все реагенты и продукты находятся в стандартном состоянии.

Расчет:

$\Delta E_{\text{теор}} = \dots\dots\dots$ В (с тремя знаками после запятой)

$\Delta E_{\text{прилож}} = \Delta E_{\text{теор}}$

$\Delta E_{\text{прилож}} > \Delta E_{\text{теор}}$

$\Delta E_{\text{прилож}} < \Delta E_{\text{теор}}$

Если вы не смогли произвести расчет, то во всех последующих вычислениях примите $\Delta E_{\text{теор}} = 1.200$ В.

В реальности для электрохимического разложения воды требуется более высокое напряжение. Если взять Pt катод, то минимально необходимое напряжение, $\Delta E_{\text{мин}}$, зависит от материала анода, как показано в таблице:

Анод	$\Delta E_{\text{мин}}$ (В)
IrO _x	1.6
NiO _x	1.7
CoO _x	1.7
Fe ₂ O ₃	1.9

Различие между $\Delta E_{\text{мин}}$ и $\Delta E_{\text{теор}}$ приводит к снижению КПД устройства.

5. **Приведите** выражение для КПД устройства $\eta_{\text{электр}}$ (доля потребленной энергии, которая израсходована на разложение воды) через $\Delta E_{\text{теор}}$ и $\Delta E_{\text{мин}}$. **Рассчитайте** КПД электролиза воды для Pt катода и Fe₂O₃ анода. **Укажите** самый эффективный анод из тех, которые приведены в таблице.

$\eta_{\text{электр}} =$

КПД электролиза для Pt и Fe₂O₃ электродов, $\eta_{\text{электр}} =$ %

Самый эффективный анод:

Если вы не смогли рассчитать $\eta_{\text{электр}}$, для последующих расчетов примите $\eta_{\text{электр}} = 75\%$.

Альтернативой электролизу служит прямое фотокаталитическое разложение воды. В нем в качестве фотокатализатора используются полупроводники, которые переходят в проводящее состояние при поглощении света.

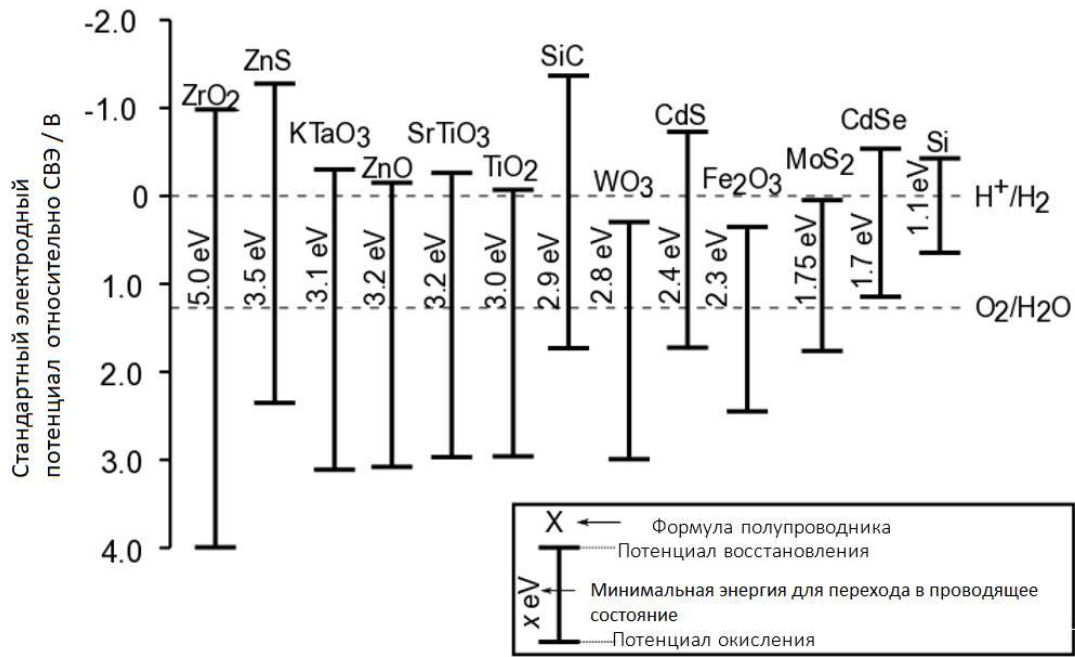


Рис. 2 – Условия перехода в проводящее состояние и электродные потенциалы различных полупроводников. Пунктирными линиями обозначены потенциалы окисления и восстановления воды. СВЭ = Стандартный водородный электрод.

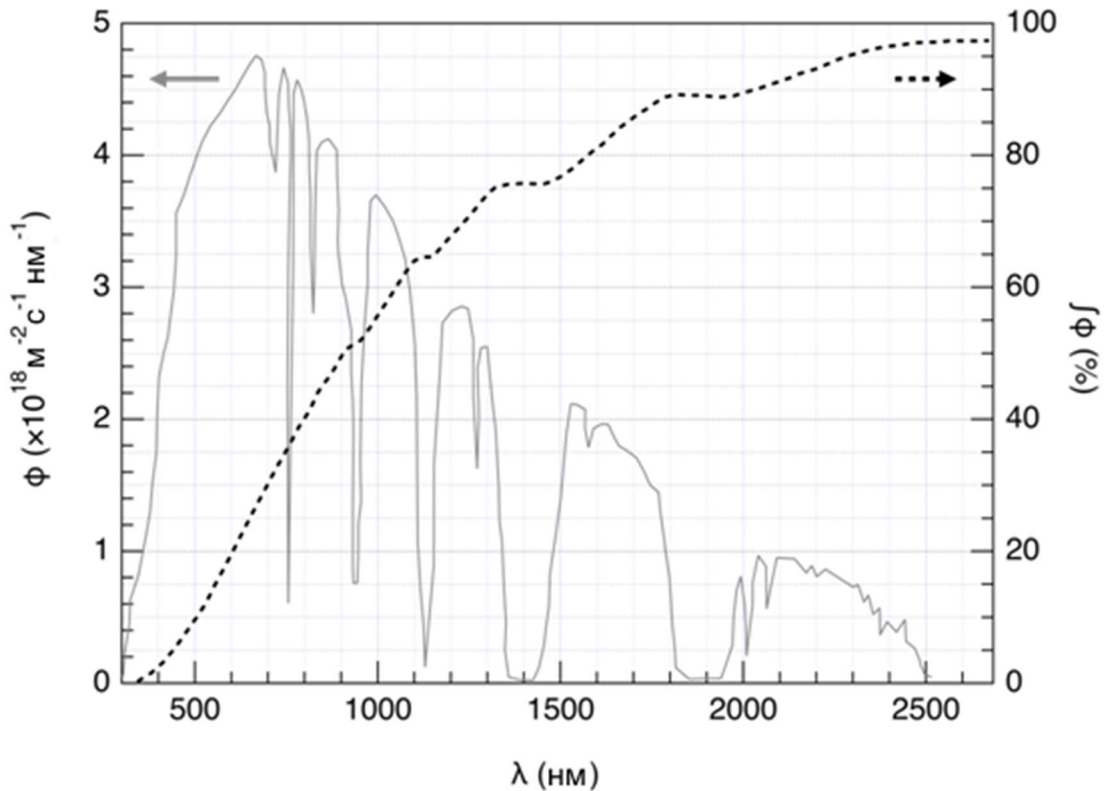


Рис. 3 – Левая ось: Спектральное распределение (зависимость от длины волны) потока солнечного излучения Φ . Поток – это число фотонов на единицу площади, попадающих на полупроводник в единицу времени. Правая ось и пунктирная линия: интегральный поток (т.е. доля потока всех фотонов с длиной волны меньшей данной, от полного потока).

6. **Оцените** минимальную долю потока солнечного излучения, необходимую для перевода в проводящее состояние следующих полупроводников: TiO_2 , CdS , Si . **Приведите** в явном виде выражения и единицы величин, использованных для вычислений.

Объяснение / расчет:

	Минимальная доля потока
TiO_2	%
CdS	%
Si	%

При возбуждении полупроводника меняются его электродные потенциалы окисления и восстановления, поэтому его можно использовать в качестве катода и анода. Отвечая на вопросы 7 и 8 примите, что все частицы находятся в стандартном состоянии.

7. Используя данные на Рис. 2, **выберите** те полупроводники, которые можно использовать в качестве как катода, так и анода для разложения воды.

<input type="checkbox"/> ZrO ₂	<input type="checkbox"/> ZnO	<input type="checkbox"/> TiO ₂	<input type="checkbox"/> WO ₃
<input type="checkbox"/> CdS	<input type="checkbox"/> Fe ₂ O ₃	<input type="checkbox"/> CdSe	<input type="checkbox"/> Si

8. **Укажите** полупроводник, который, при использовании в качестве как катода, так и анода, окажется наиболее эффективным при разложении воды при постоянном значении величины светового потока.

В одном из экспериментов изучалось выделение H₂ и O₂ при облучении полупроводника солнечным светом при $T = 25$ °С и атмосферном давлении $p_{\text{атм}}$. При мощности света $P = 1.0$ кВт м⁻² и фотоэлектроде площадью $S = 16$ мм² за $\Delta t = 1$ час выделилось $V = 0.37$ см³ H₂(г).

9. **Рассчитайте** КПД $\eta_{\text{прям}}$ процесса.

Расчет:

$\eta_{\text{прям}} =$ _____ %

Если вы не смогли определить $\eta_{\text{прям}}$, примите значение $\eta_{\text{прям}} = 10\%$ для дальнейшего расчета.

В заключение сравним два способа получения водорода под действием солнечного света: прямой фотокатализ и непрямой фотоэлектролиз, при котором солнечная батарея соединена с электролизером. КПД коммерческой солнечной батареи примите равным $\eta_{\text{солн.бат.}} = 20\%$.

10. **Сравните** КПД двух способов, $\eta_{\text{прям}}$ и $\eta_{\text{непрям}}$, при использовании электродов из Fe_2O_3 и Pt для электролиза.

Расчет:

$\eta_{\text{прям}} > \eta_{\text{непрям}}$

$\eta_{\text{прям}} \approx \eta_{\text{непрям}}$

$\eta_{\text{прям}} < \eta_{\text{непрям}}$

Задача ТЗ	Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Всего
	5 баллов	Очки	1	3	3	3	4	2	7	2	2	3	4	
	Результат													

Задача ТЗ: О хлориде серебра

Справочные данные для температуры 298 К:

$$pK_{s1}(\text{AgCl}) = 9.7; pK_{s2}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12$$

$$\text{Константа устойчивости комплекса } [\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+: \beta_n = 10^{7.2}$$

Электродные потенциалы относительно стандартного водородного электрода:

$$\text{Стандартный потенциал для } \text{Ag}^+/\text{Ag}(\text{тв}): E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}(\text{тв})) = 0.80 \text{ В}$$

$$\text{Условный потенциал } \text{O}_2(\text{водн})/\text{НО}^-(\text{водн}) \text{ (в морской воде): } E'(\text{O}_2(\text{водн})/\text{НО}^-(\text{водн})) = 0.75 \text{ В}$$

Часть А: Цитаты из лекции Гей-Люссака

Приведенные далее цитаты из лекции Гей-Люссака (французского химика и физика, 1778-1850) описывают некоторые свойства хлорида серебра.

Цитата А: “Сейчас я расскажу о хлориде серебра, который представляет собой молочно-белое твердое вещество. Данное вещество может быть легко получено путем добавления соляной кислоты к водному раствору нитрата серебра”.

Цитата В: “Данная соль не имеет вкуса, так как является нерастворимой”.

Цитата С: “Данное соединение абсолютно нерастворимо в спирте и даже в кислотах, за исключением концентрированной соляной кислоты, в которой оно легко растворяется”.

Цитата D: “С другой стороны, хлорид серебра хорошо растворим в водных растворах аммиака”.

Цитата Е: “Затем мы можем вновь осадить хлорид серебра путем добавления кислоты, которая будет взаимодействовать с аммиаком”.

Цитата F: “Если упарить морскую воду в серебряном тигле, то получится хлорид натрия в смеси с молочно-белым твердым веществом.”

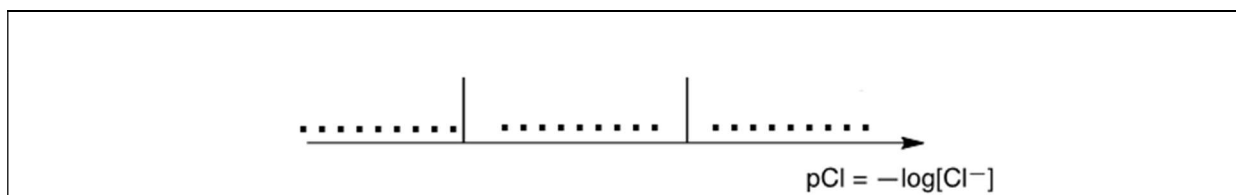
1. Для цитаты А: **Запишите** уравнение реакции (с коэффициентами) синтеза $\text{AgCl}(\text{тв})$.

2. Для цитаты В: **Рассчитайте** растворимость (s) $\text{AgCl}(\text{тв})$ в воде при 298 К в моль л^{-1} .

Расчет:

$s =$ МОЛЬ л^{-1}

3. Для **цитаты С**: в растворах с высокой концентрацией хлорид-ионов образуется комплекс со стехиометрией 1:2. Ниже приведена шкала pCl без масштаба (значения pCl увеличиваются слева направо). **Поместите** в каждую область шкалы преобладающую форму серебра (ион или твердую частицу). Указывать значения pCl на границах областей не требуется.



Для **цитаты D**: при добавлении раствора аммиака к хлориду серебра образуется комплекс с n молекулами аммиака.

4. **Запишите** уравнение реакции (с коэффициентами), которая соответствует синтезу комплекса $[Ag(NH_3)_n]^+$ из хлорида серебра, и **рассчитайте** соответствующую константу равновесия.

Уравнение реакции:

Расчет:

$K =$

Если Вам не удалось рассчитать значение K , используйте величину $K = 10^{-3}$ при последующих вычислениях.

5. К суспензии 0.1 моль хлорида серебра в 1 л воды добавляют аммиак до момента исчезновения твердого вещества. В этот момент $[\text{NH}_3] = 1.78 \text{ моль л}^{-1}$. **Определите** стехиометрию комплекса, пренебрегая разбавлением.

Расчеты:

$$n =$$

6. **Запишите** уравнение реакции (с коэффициентами), которая описана в цитате Е.

7. Морская вода обладает слабощелочной реакцией и обогащена кислородом. В данных условиях металлическое серебро может восстанавливать кислород. **Запишите** уравнение химической реакции (с коэффициентами), которая соответствует образованию твердого вещества, упомянутого в **цитате F**. Для кислорода стехиометрический коэффициент должен быть равен 1. **Рассчитайте** константу равновесия для данной реакции при 298 К.

Уравнение реакции:

Расчеты:

$K =$

Часть В: Метод Мора

Метод Мора основан на колориметрическом титровании хлорид-ионов (Cl^-) ионами серебра (Ag^+) в присутствии хромата калия (2K^+ , CrO_4^{2-}). Три капли (0.500 мл) раствора K_2CrO_4 с концентрацией $7.76 \cdot 10^{-3}$ моль л^{-1} добавляют к $V_0 = 20.00$ мл раствора хлорида натрия неизвестной концентрации C_{Cl} . Полученный раствор титруют раствором нитрата серебра (Ag^+ , NO_3^-) с концентрацией $C_{\text{Ag}} = 0.050$ моль л^{-1} , что приводит к моментальному выпадению осадка твердого вещества **А**. Красный осадок (твердое вещество **В**) появляется при $V_{\text{Ag}} = 4.30$ мл.

8. **Запишите** уравнения двух реакций (с коэффициентами), которые протекают в данном эксперименте. **Вычислите** константы равновесия данных реакций.

Уравнения:

Расчеты:

$$K_1 =$$

$$K_2 =$$

9. **Напишите формулы** твердых веществ **А** и **В**.

Твердое вещество **А**:

Твердое вещество **В**:

10. **Рассчитайте** неизвестную концентрацию хлорид-ионов C_{Cl} в растворе хлорида натрия.

Расчеты:

$$C_{Cl} = \text{моль л}^{-1}$$

*Если Вам не удалось получить ответ,
используйте величину $C_{Cl} = 0.010 \text{ моль л}^{-1}$ при последующих вычислениях.*

11. **Рассчитайте** минимальный объем $V_{Ag}(\text{мин})$, необходимый для образования осадка $AgCl(\text{тв})$.

Расчеты:

$$V_{Ag}(\text{МИН}) = \text{мл}$$

12. **Рассчитайте** остаточную концентрацию хлорид-ионов ($[\text{Cl}^-]_{\text{ост}}$) в момент, когда начинается образование осадка хромата серебра. Сравнением двух величин **обоснуйте**, почему CrO_4^{2-} является подходящим индикатором для определения конечной точки титрования.

Расчеты:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{ост}} = \quad \text{МОЛЬ Л}^{-1}$$

CrO_4^{2-} является подходящим индикатором конечной точки титрования, так как (сравните величины):

Задача	Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	Всего
Т4	Очки	6	9	8	5	6	2	2	12	50
7 баллов	Результат									

Задача Т4: О порохе и йоде

В 19 веке французский предприниматель Б. Куртуа занимался получением нитрата **A** ($M_A(NO_3)_m$), используемого в производстве черного пороха. Первоначально импортируемый из Азии, **A** начали в последствии производить из нитрата **B** ($M_B(NO_3)_n$) обменом с соединением **C**, получаемым из водорослей.

- Установите** формулы нитратов **A** и **B**, представляющих собой безводные соли щелочных или щелочноземельных металлов (M_A и M_B). Образец одного из нитратов содержит не более 1 % по массе не содержащих металлы примесей, а образец второго нитрата содержит 9 ± 3 % по массе таких примесей. Массовая доля металла M_A в одном из образцов равна 38.4 %, а массовая доля металла M_B в другом образце равна 22.4 %. Подтвердите свой ответ **выкладками и расчетами**.

А: _____

В: _____

Для получения **A** к раствору, содержащему 442.8 г вещества **B**, взятому в избытке, прибавили твердое вещество **C** массой 262.2 г. При этом образовалось 190.0 г белого осадка **D**, который был удален фильтрованием. Фильтрат упарили досуха, а полученную твердую смесь **E** нагревали до тех пор, пока масса остатка (содержащего только нитриты, NO_2^-) не перестала изменяться. При этом единственным газообразным продуктом был кислород объемом 60.48 л при 0 °С и 1 атм (считайте кислород идеальным газом).

2. **Рассчитайте** массовые доли компонентов в смеси **E**, состоящей только из соединений **A** и **B**, и не содержащей никаких примесей. При синтезе использовалось чистое безводное вещество **C**.

Выкладки и расчеты

$w\% (\mathbf{A}):$ $w\% (\mathbf{B}):$

3. Установите формулы соединений **C** и **D**, а также запишите уравнение реакции между **B** и **C**.

Выкладки и расчеты

C:**D:**

Реакция между В и С:

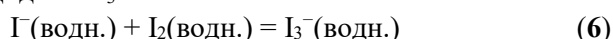
В 1811 году, работая с золой водорослей, Куртуа заметил, что медные сосуды изнашиваются быстрее, чем обычно. Когда он изучал это явление, его кошка вошла в лабораторию и пролила раствор концентрированной серной кислоты на сухую золу. При этом немедленно выделились фиолетовые пары (реакция 1, в ней серная кислота является окислителем). Так был открыт йод (I₂)! Йод был причиной коррозии меди (реакция 2). Применение йода в медицине позволило Куртуа открыть новое производство по его получению действием хлора на водоросли (реакция 3).

В настоящее время йод получают, используя NO₃⁻, I⁻, H⁺ (реакция 4) или IO₃⁻, I⁻, H⁺ (реакция 5).

4. **Запишите** уравнения (с коэффициентами) для реакций 1–5.

1
2
3
4
5

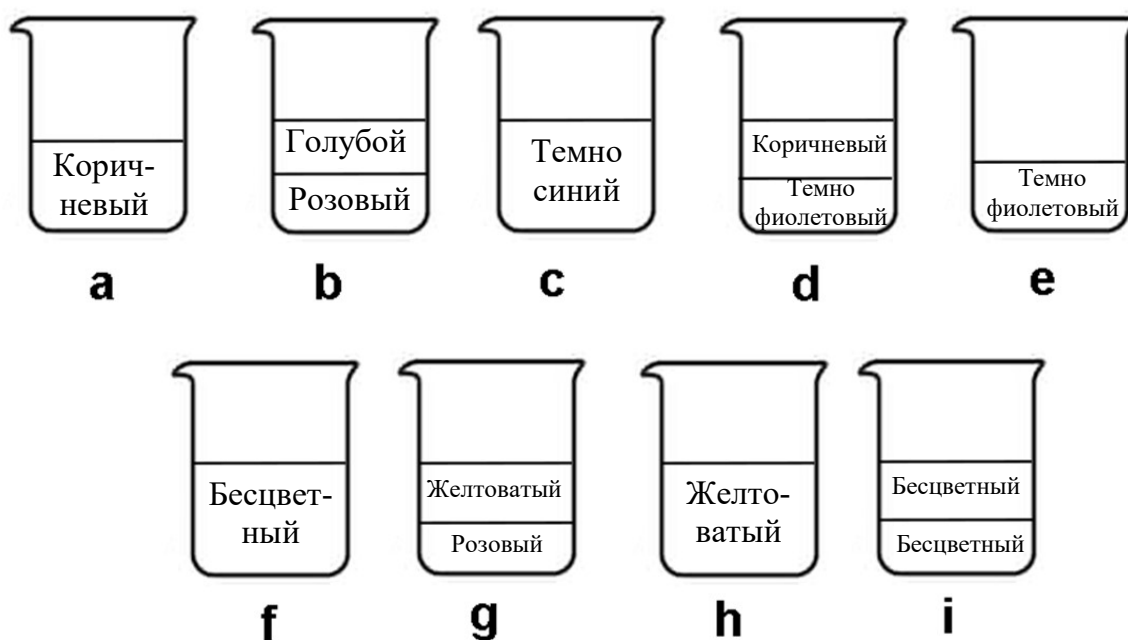
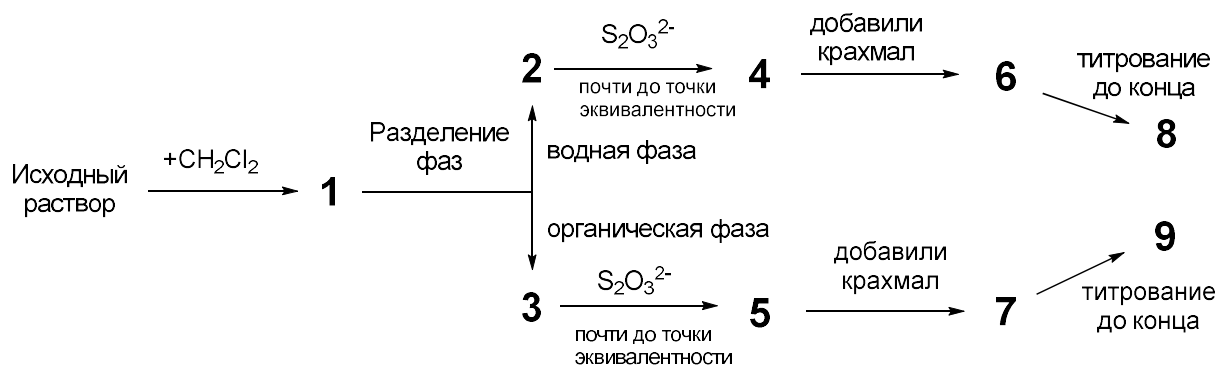
Растворимость йода в воде очень мала, но резко возрастает при добавлении йодид-ионов. При этом образуется трийодид-ион I₃⁻:



Равновесие (реакция 6) может быть изучено с использованием экстракции I₂ дихлорметаном. Ионы I⁻ и I₃⁻ нерастворимы в органическом растворителе, а I₂ растворим хорошо и при экстракции его дихлорметаном, его концентрация в дихлорметане в 15 раз превышает концентрацию в водном растворе.

Был проведен следующий эксперимент. Исходный раствор был приготовлен путем растворения кристаллического йода в 50.0 мл водного раствора, содержащего 0.1112 г йодида калия. К исходному раствору добавили 50.0 мл дихлорметана и смесь тщательно перемешали до установления равновесия. После разделения фаз каждая из них была оттитрована в присутствии крахмала, на что потребовалось 16.20 мл (для органической фазы) и 8.00 мл (для водной фазы) стандартного раствора, в 1,000 л которого содержится 14.9080 г пентагидрата тиосульфата натрия.

Весь эксперимент схематически представлен ниже:



5. **Установите** соответствие между номером смеси (1-9) на верхней схеме и буквой (a-i) на рисунке.

Номер смеси	Буква, обозначающая стакан
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

6. **Приведите** уравнение двух возможных реакций в водной фазе, протекающих при титровании, с участием йода и тиосульфата натрия.

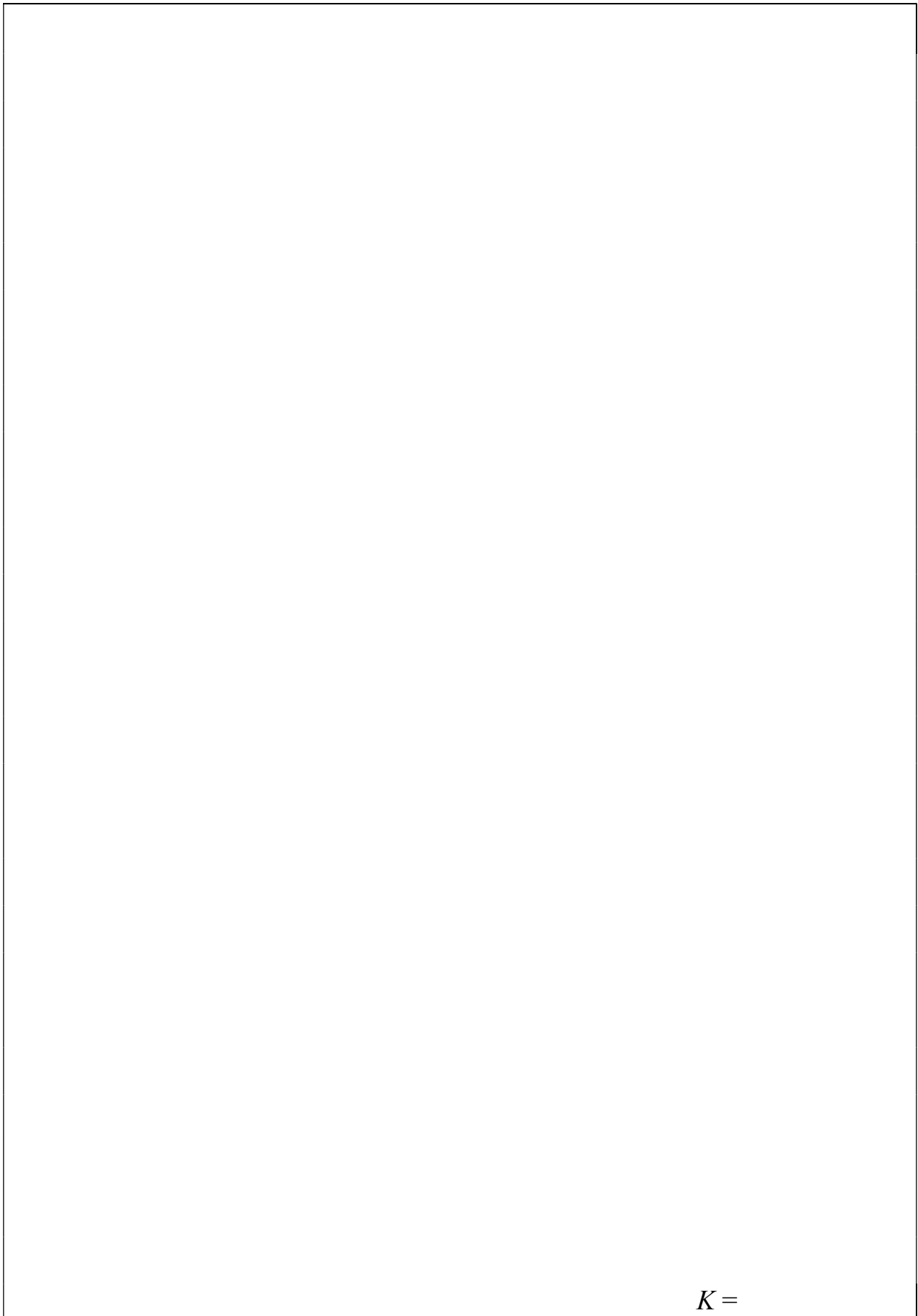
7. **Рассчитайте** массу йода, взятого для приготовления исходного раствора.

Вычисления

$$m(I_2) = \quad \quad \quad \Gamma$$

8. **Рассчитайте** константу равновесия K для реакции (6).

Вычисления



Задача Т5 8 баллов	Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Всего
	Очки	3	4	4	2	5	5	4	3	5	2	2	2	41
	Результат													

Задача Т5: О наномашинах

Наномашины - это молекулярные устройства, которые позволяют преобразовывать энергию в движение, например, для доставки лекарств. Многие наномашины используют изомеризацию азосоединений ($R-N=N-R'$) при облучении.

- Изобразите** стереоизомеры азобензола ($H_5C_6-N=N-C_6H_5$) и **проведите** в каждой молекуле линию между двумя самыми удаленными атомами углерода. **Сравните** длины этих линий ($d_{\text{транс}}$ и $d_{\text{цис}}$), поставив знак “больше” или “меньше” в месте для ответа.

<i>транс-</i>	<i>цис-</i>
Сравнение: $d_{\text{транс}}$	$d_{\text{цис}}$

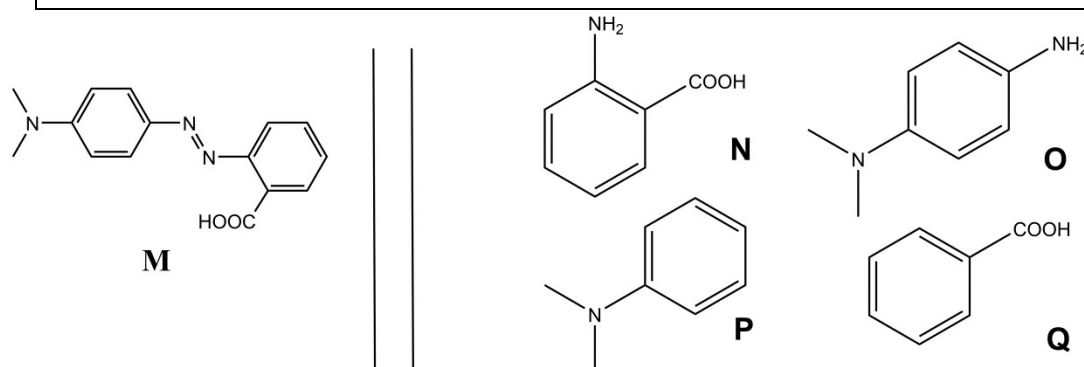


Рис. 1 – Возможные реагенты для синтеза **M**.

- Соединение **M** может быть синтезировано в две стадии из простых реагентов (рис. 1). Среди предложенных реагентов (от **N** до **Q**) **выберите** те, которые позволяют получать **M** с очень высокой региоселективностью. Нитрит натрия ($NaNO_2$) в холодном водном растворе соляной кислоты используется в качестве реагента для первой стадии этого синтеза.

Реагенты:

и

Определение константы устойчивости K_t

β -циклодекстрин (С, рис. 2) является циклическим гептамером глюкозы, который может образовывать комплексы включения с азосоединениями. В пунктах с 3 по 6 с помощью спектроскопии будет определена константа устойчивости K_t , соответствующая образованию комплекса включения $СМ_{\text{транс}}$, как показано на рис. 2.

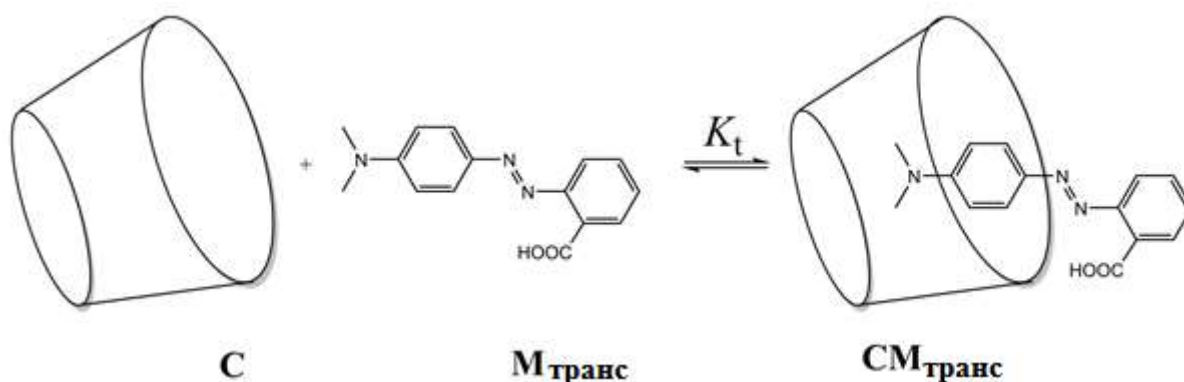


Рис. 2 – Образование комплекса включения $СМ_{\text{транс}}$.

Был приготовлен ряд растворов путем смешения растворов С и $М_{\text{транс}}$ в разных пропорциях. В полученных растворах начальные концентрации стали равны $[С]_0$ и $[М_{\text{транс}}]_0$. В приготовленных растворах $[М_{\text{транс}}]_0$ одинаково для всех, а $[С]_0$ - варьируется. При фиксированной длине волны измеряли изменение разности в оптической плотности ΔA между поглощением каждого из приготовленных растворов и раствором чистого $М_{\text{транс}}$. Будем обозначать молярные коэффициенты поглощения $СМ_{\text{транс}}$ и $М_{\text{транс}}$ как $\epsilon_{СМ_{\text{транс}}}$ и $\epsilon_{М_{\text{транс}}}$ соответственно. L - длина оптического пути луча через образец. Поглощением С (ϵ_C) можно пренебречь.

3. **Покажите**, что $\Delta A = \alpha \cdot [СМ_{\text{транс}}]$ и **выразите** α через известную константу(константы).

Выкладки:

$$\alpha =$$

4. **Покажите**, что, когда C находится в большом избытке по отношению к $M_{\text{гранс}}$ (то есть $[C]_0 \gg [M_{\text{гранс}}]_0$), концентрацию C можно считать постоянной, $[C] \approx [C]_0$.

Выкладки:

5. **Покажите**, что, если концентрация C сильно превышает $M_{\text{транс}}$ (то есть $[C]_0 \gg [M_{\text{транс}}]_0$), то $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [C]_0}{1 + K_t \cdot [C]_0}$ и **выразите** β через постоянную (постоянные) и начальную (начальные) концентрацию (концентрации).

Выкладки:

$$\beta =$$

6. **Определите** K_t с использованием следующей экспериментальной калибровочной прямой (рис. 3).

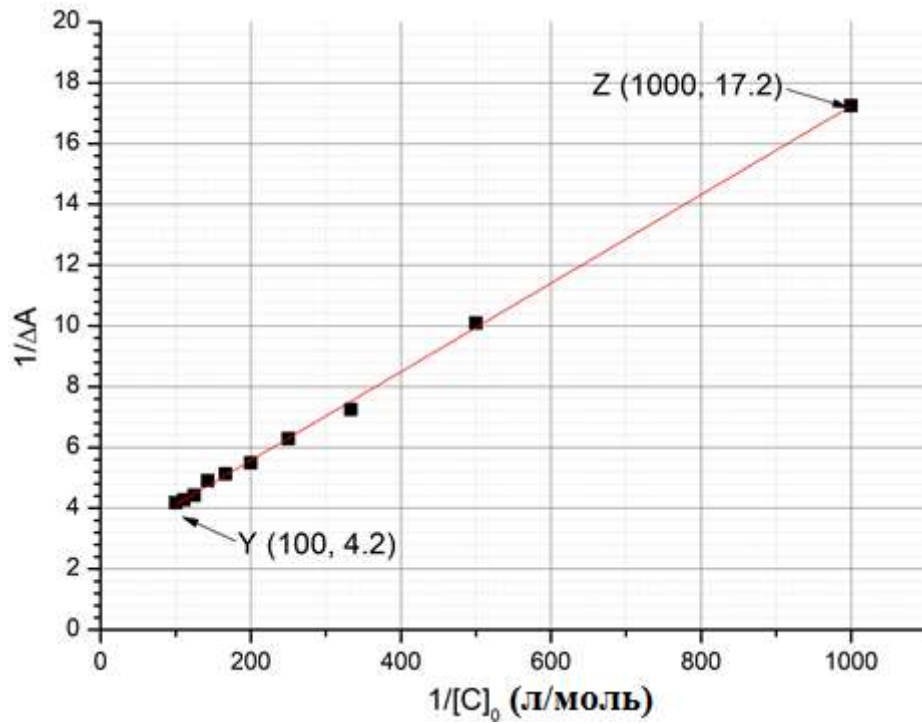


Рис. 3 – Зависимость $1/\Delta A$ от $1/[C]_0$.

Выкладки и расчеты:

$$K_t =$$

Определение константы устойчивости K_c

В пунктах с 7 по 9 Вам предстоит определить с помощью кинетических данных константу устойчивости K_c , соответствующую образованию комплекса включения $CM_{\text{цис}}$ из $M_{\text{цис}}$. Образец, содержащий только $M_{\text{транс}}$, облучают, получая, таким образом, известное количество $M_{\text{цис}}$ ($[M_{\text{цис}}]_0$ – концентрация $M_{\text{цис}}$ сразу после облучения). $M_{\text{цис}}$ (свободный или в составе комплекса включения) затем термически изомеризуется в $M_{\text{транс}}$. В отсутствие C изомеризация описывается кинетикой первого порядка с константой скорости k_1 . Все равновесия комплексообразования являются более быстрыми чем процессы изомеризации. Кинетическая схема, соответствующая этому эксперименту, представлена на рис. 4.

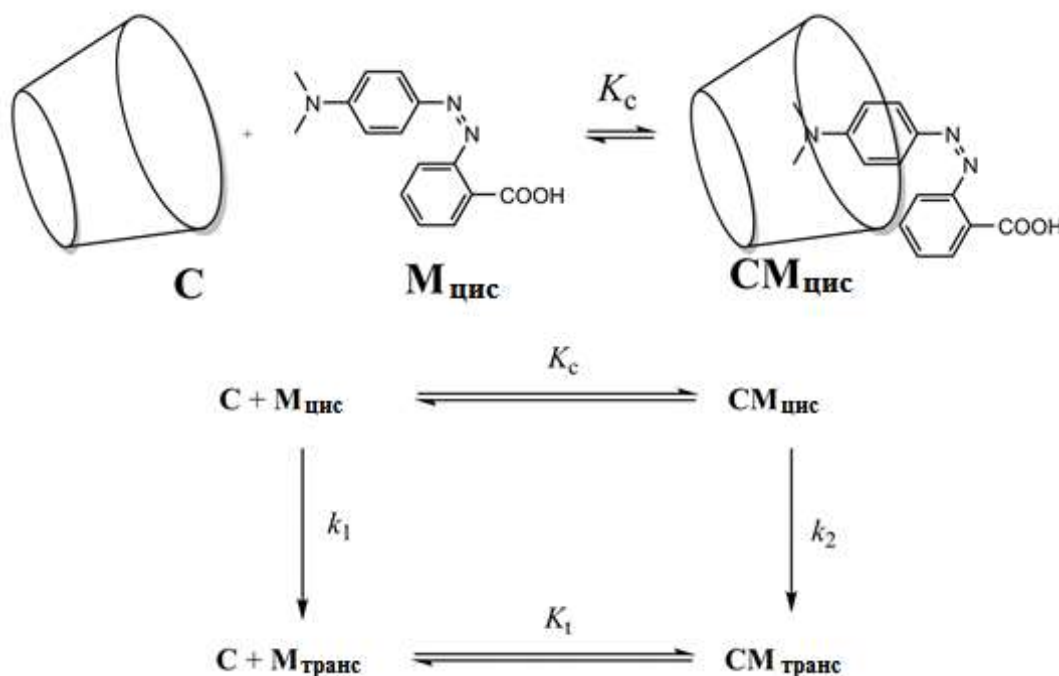


Рис. 4 – Кинетическая схема изомеризации $M_{\text{цис}}$ в присутствии C .

Скорость расходования r общего количества $M_{\text{цис}}$ (свободного и связанного в комплексе) определяется как

$$r = k_1[M_{\text{цис}}] + k_2[CM_{\text{цис}}]$$

Экспериментально r описывается кинетическим уравнением первого порядка с кажущейся константой скорости k_{obs} :

$$r = k_{\text{obs}} ([\text{M}_{\text{цис}}] + [\text{CM}_{\text{цис}}])$$

7. **Покажите** что $k_{\text{obs}} = \frac{\gamma + \delta \cdot k_2 [\text{C}]}{1 + K_c [\text{C}]}$ и **выразите** γ и δ через известную константу(константы).

Выкладки:

$$\gamma =$$

$$\delta =$$

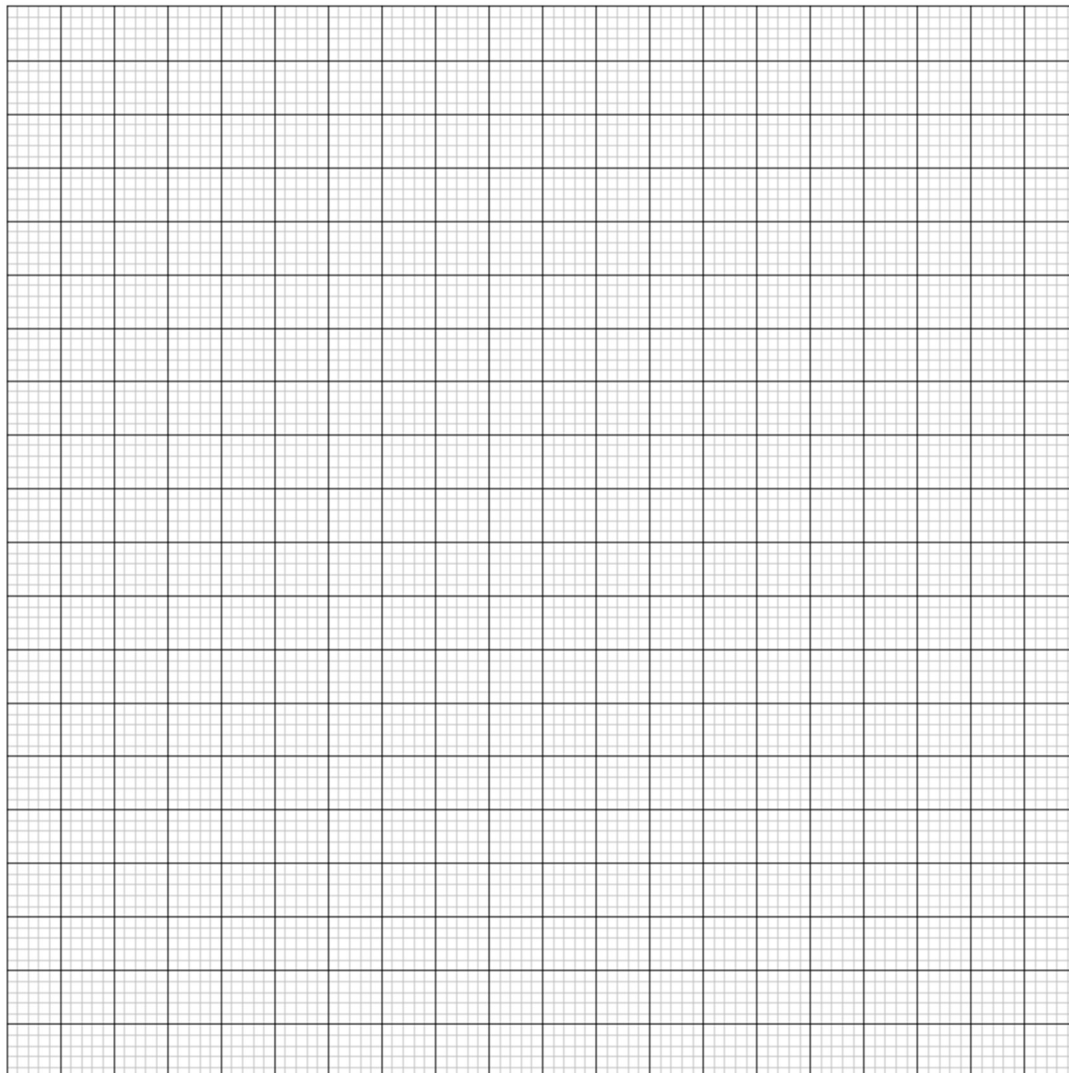
8. **Выберите**, при каком(-их) условии(-ях) период полупревращения $t_{1/2}$, соответствующий k_{obs} , можно выразить как $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c [\text{C}]_0)$, считая, что $[\text{C}]_0 \gg [\text{M}_{\text{цис}}]_0$. **Обоснуйте** свой ответ соответствующими выкладками .

- Очень медленная изомеризация $\text{M}_{\text{цис}}$ в циклодекстрине
- Очень медленная изомеризация свободного $\text{M}_{\text{цис}}$
- $\text{CM}_{\text{цис}}$ является очень стабильным
- $\text{CM}_{\text{транс}}$ является очень стабильным

Выкладки:

9. Предполагая, что условие(-ия) в пункте 8 выполняется(-ются), с помощью линейной регрессии **определите** K_c , используя данные ниже. Вы можете использовать калькулятор или построить график.

$[C]_0$ (моль л ⁻¹)	$t_{1/2}$ (с)	$[C]_0$ (моль л ⁻¹)	$t_{1/2}$ (с)
0	3.0	$3.0 \cdot 10^{-3}$	5.9
$1.0 \cdot 10^{-4}$	3.2	$5.0 \cdot 10^{-3}$	7.7
$5.0 \cdot 10^{-4}$	3.6	$7.5 \cdot 10^{-3}$	9.9
$1.0 \cdot 10^{-3}$	4.1	$1.0 \cdot 10^{-2}$	12.6



Уравнение линейной регрессии:

$$K_c =$$

Наномашины

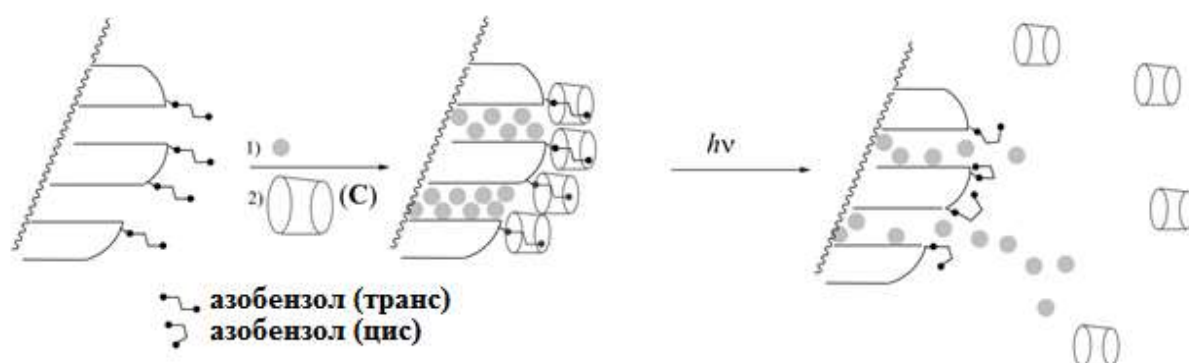


Рис. 5 – Разрушение комплекса включения азобензол-циклодекстрин, вызванное фотоизомеризацией, для доставки красителя (показанного в виде серых сфер).

Другое соединение азобензола (для которого $K_c \ll K_t$), первоначально находящееся в *транс*-форме, ковалентно привито на диоксид кремния (рис. 5). Поры диоксида кремния заполнены красителем (родамин В, обозначен серыми кружками на рис. 5). При добавлении С образуется комплекс включения, который блокирует поры и предотвращает высвобождение красителя.

10. **Выберите** наиболее подходящее условие (только один вариант), чтобы поры изначально блокировались в присутствии С, и краситель мог высвободиться при облучении.

- $K_t \gg 1$
- $K_t \gg 1$ и $K_c \ll 1$
- $K_t / K_c \ll 1$
- $K_t \gg 1$ и $K_c \gg 1$
- $K_c \ll 1$

Порошок диоксида кремния с привитым комплексом азобензол-циклодекстрин, заполненный красителем, помещают в угол кюветы (рис. 6), чтобы порошок не мог перейти в раствор. Порошок облучают при длине волны λ_1 , чтобы вызвать высвобождение красителя из пор (рис. 5). Чтобы контролировать это высвобождение с помощью спектроскопии поглощения, измеряют поглощение раствора на длине волны λ_2 .

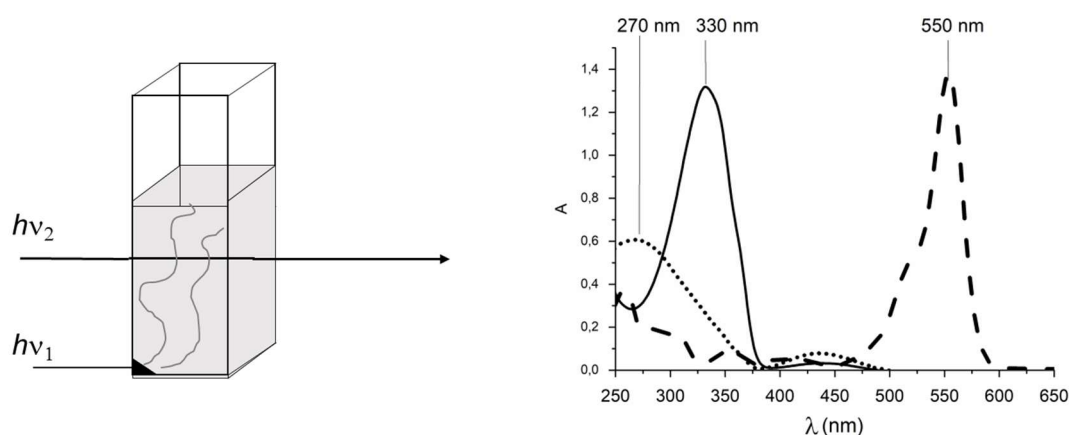


Рис. 6 – Слева: экспериментальная установка, используемая для контроля высвобождения красителя; справа: спектры поглощения транс-азобензола (сплошная линия), цис-азобензола (линия точками) и родамина В (пунктирная линия).

11. **Определите** λ_1 .

$$\lambda_1 = \quad \text{нм}$$

12. **Определите** λ_2 .

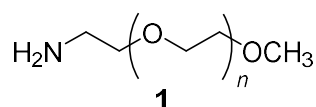
$$\lambda_2 = \quad \text{нм}$$

Задача Т6 8 баллов	Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Всего
	Очки	4	4	5	3	10	2	9	6	5	48
	Результат										

Задача Т6: О блок-сополимерах

Блок-сополимеры, получаемые путем сшивки разных полимеров (блоков), обладают уникальными свойствами, например, способностью к самостоятельной сборке в надмолекулярные структуры. В данной задаче рассматривается синтез и характеристика такого полимера.

Изучение первого блока



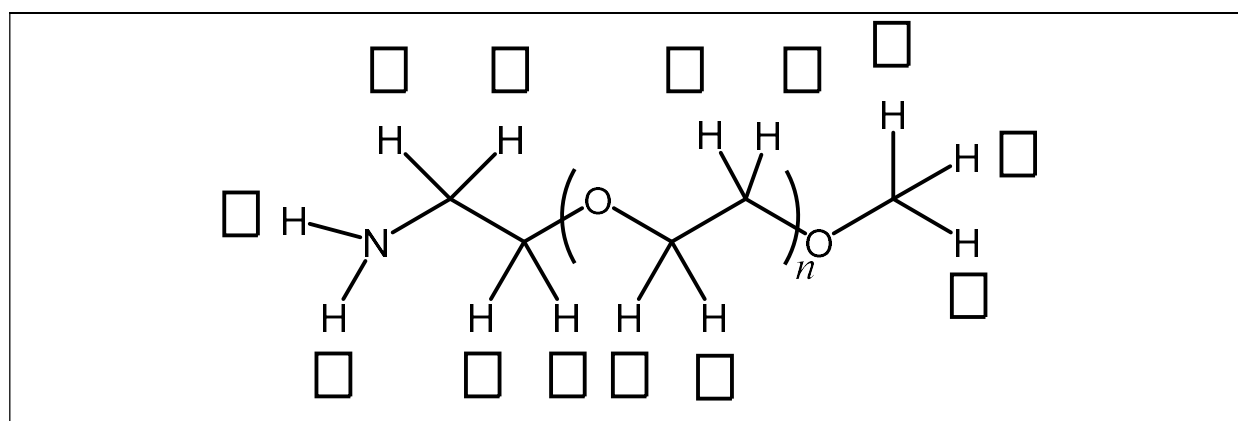
В этой части мы изучим водорастворимый гомополимер **1** (α-метокси-ω-аминополиэтиленгликоль).

В спектре ^1H ЯМР соединения **1** ($\text{DMSO-}d_6$, 60°C , 500 МГц) наблюдаются следующие сигналы:

Индекс	δ (м.д.)	Интегральная интенсивность
a	2.7*	0.6
b	3.3	0.9
c	3.4	0.6
d	~ 3.5	133.7

Таблица 1, *в присутствии D_2O , сигнал при 2.7 м.д. исчезает.

- Соотнесите** пики в ^1H ЯМР спектре (a, b, c, d) из Таблицы 1 с каждым из приведенных ниже протонов.



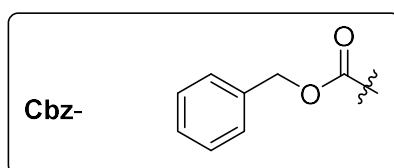
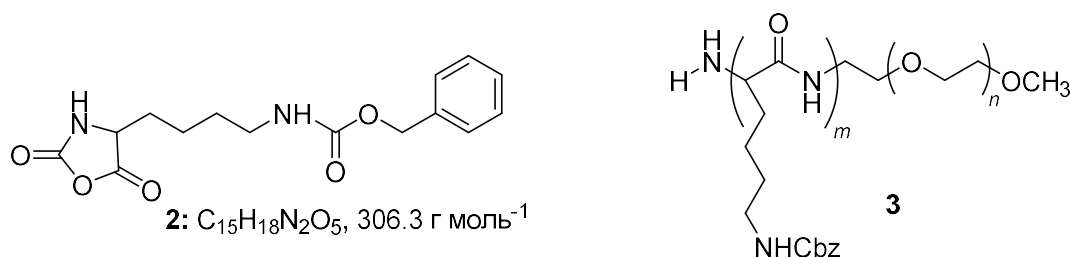
2. **Выразите** среднюю степень полимеризации n как функцию интегральной интенсивности сигнала OC_2H_4 ($A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$) повторяющегося звена и интегральной интенсивности сигнала OCH_3 (A_{OCH_3}). **Вычислите** n .

$$n =$$

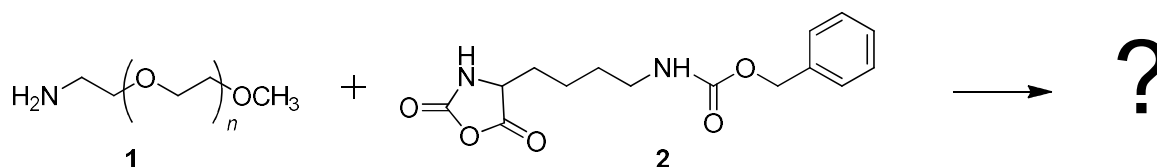
Если вам не удалось найти n , вы можете использовать значение $n = 100$ во всех последующих пунктах данной задачи.

Изучение сополимера, построенного из двух блоков

Синтез второго блока сополимера проводится в ходе реакции соединения **1** с соединением **2** (N-карбоксиянгидрида с ϵ -(бензилоксикарбонил)-лизином), в результате которой образуется блок-сополимер **3**.

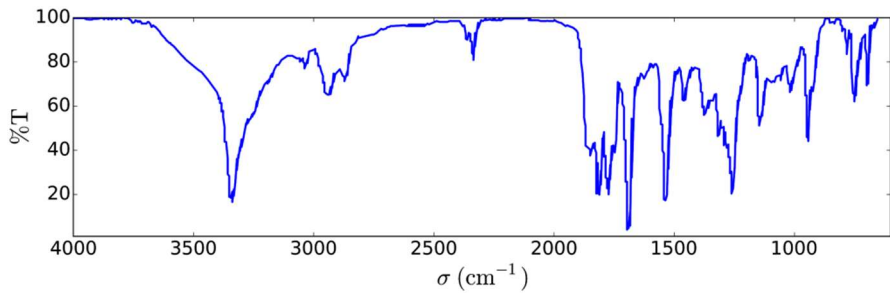
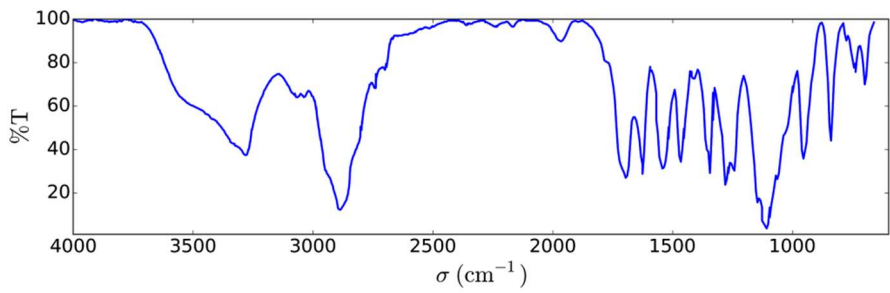
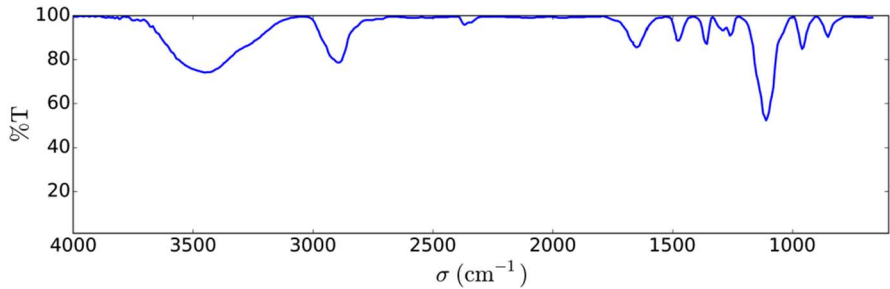


3. **Нарисуйте** структурную формулу интермедиата, который образуется на первой стадии при добавлении **1** к **2**. Учтите, что в ходе второй стадии выделяется газ **G**. **Нарисуйте** структурную формулу **G**.



Структура интермедиата:	Структура G :
-------------------------	----------------------

4. Характеризацию соединений часто проводят по инфракрасным (ИК) спектрам. **Соотнесите** три ИК спектра, представленных ниже, с соединениями **1, 2 и 3**.

 <p style="text-align: center;">σ (cm⁻¹)</p>	Соединение: <input type="checkbox"/> 1 <input type="checkbox"/> 2 <input type="checkbox"/> 3
 <p style="text-align: center;">σ (cm⁻¹)</p>	Соединение: <input type="checkbox"/> 1 <input type="checkbox"/> 2 <input type="checkbox"/> 3
 <p style="text-align: center;">σ (cm⁻¹)</p>	Соединение: <input type="checkbox"/> 1 <input type="checkbox"/> 2 <input type="checkbox"/> 3

5. ¹H ЯМР спектр сополимера **3** (DMSO-*d*₆, 60 °С, 500 МГц) приведен на рис. 1. Используя некоторые или все сигналы, интегральная интенсивность которых указана в Таблице 2, **рассчитайте** среднечисловую молярную массу M_n , используя значение n из пункта 2. **Обведите** кружочком(-ами) группу(-ы) атомов, которые вы используете для расчетов, а также **укажите** соответствующий(-ие) им символ(-ы) (α , β ...).

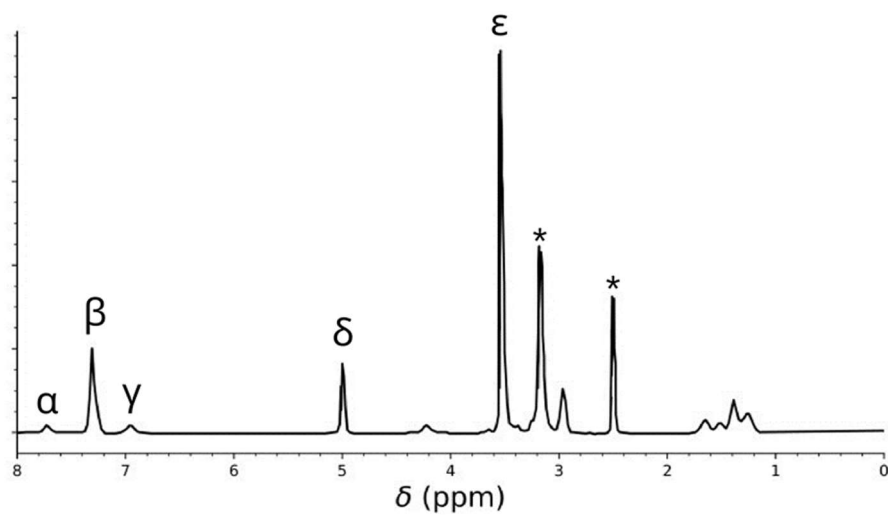
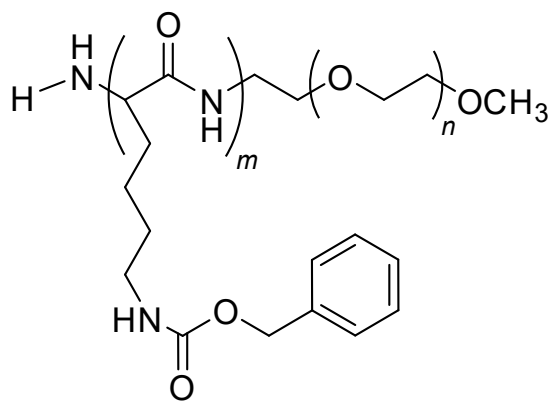


Рис. 1 – сигналы, помеченные *, относятся к растворителю и воде.

Таблица 2

Сигнал	Интегральная интенсивность
α	22.4
β	119
γ	23.8
δ	47.6
ϵ	622



$$M_n = \quad \text{кг моль}^{-1}$$

Запишите ответ с двумя цифрами после запятой.

Реакция между **1** и **2**, проведенная при 40 °С, привела к образованию сополимера **3a** через 20 ч, сополимера **3b** через 25 ч и сополимера **3c** через 30 ч. Результаты гель-фильтрации, также называемой эксклюзионной хроматографией (size-exclusion chromatography, SEC), приведены на рис. 2.

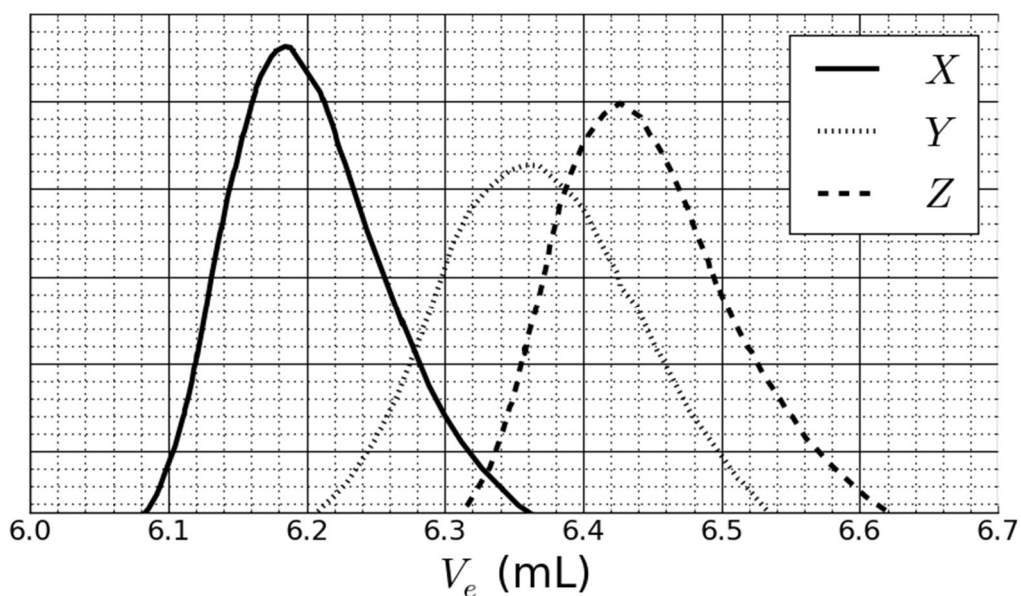


Рис. 2. SEC хроматограмма соединений **3a**, **3b** и **3c** в виде зависимости от объёма элюента, V_e .

6. Соотнесите сигналы на рис. 2 с сополимерами **3a**, **3b** и **3c**.

3a:	<input type="checkbox"/> X	<input type="checkbox"/> Y	<input type="checkbox"/> Z
3b:	<input type="checkbox"/> X	<input type="checkbox"/> Y	<input type="checkbox"/> Z
3c:	<input type="checkbox"/> X	<input type="checkbox"/> Y	<input type="checkbox"/> Z

С целью калибровки хроматограммы была использована смесь стандартных полимеров с известными массами (3, 30, 130, 700 и 7000 кг моль⁻¹) (рис. 3).

Логарифм молярной массы является линейной функцией объема элюента, V_e .

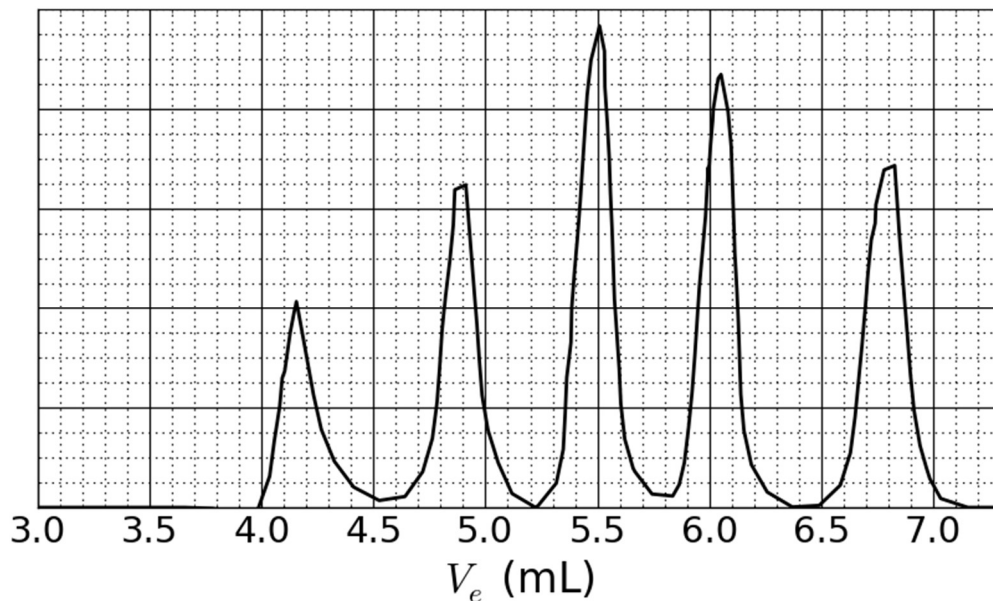
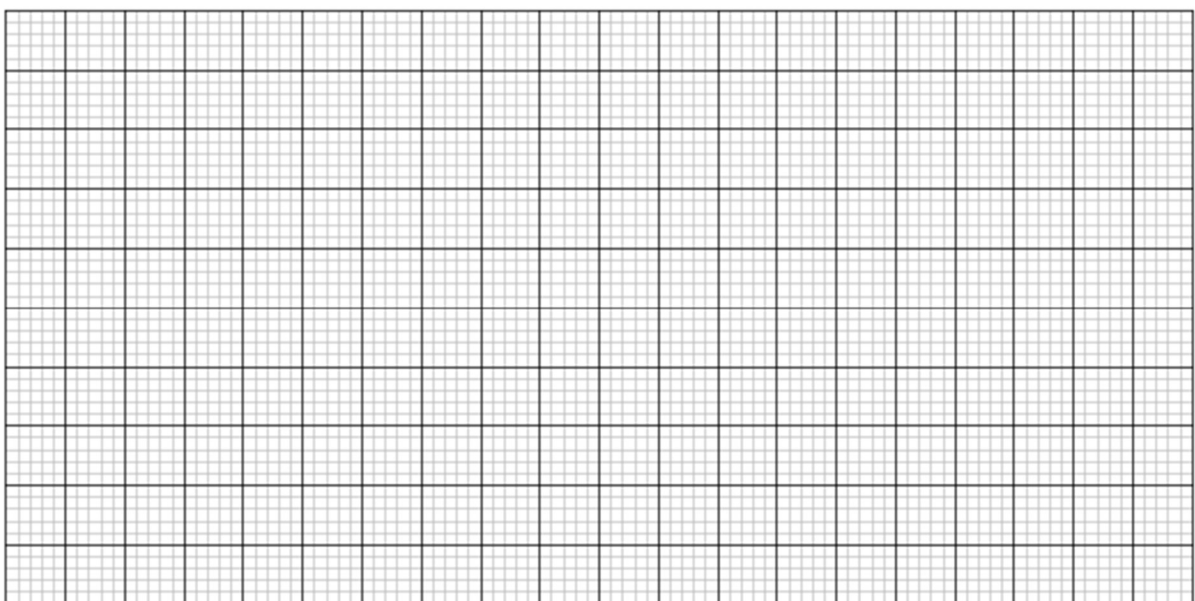


Рис. 3. SEC хроматограмма смеси стандартных полимеров.

7. Из анализа кривых на рис. 2 and 3, **определите** V_e полимера, которому соответствует кривая X. Используйте найденное значение для **оценки** степени полимеризации m второго блока. **Приведите ваши расчеты**; для оценки вы можете использовать калькулятор или построить график.

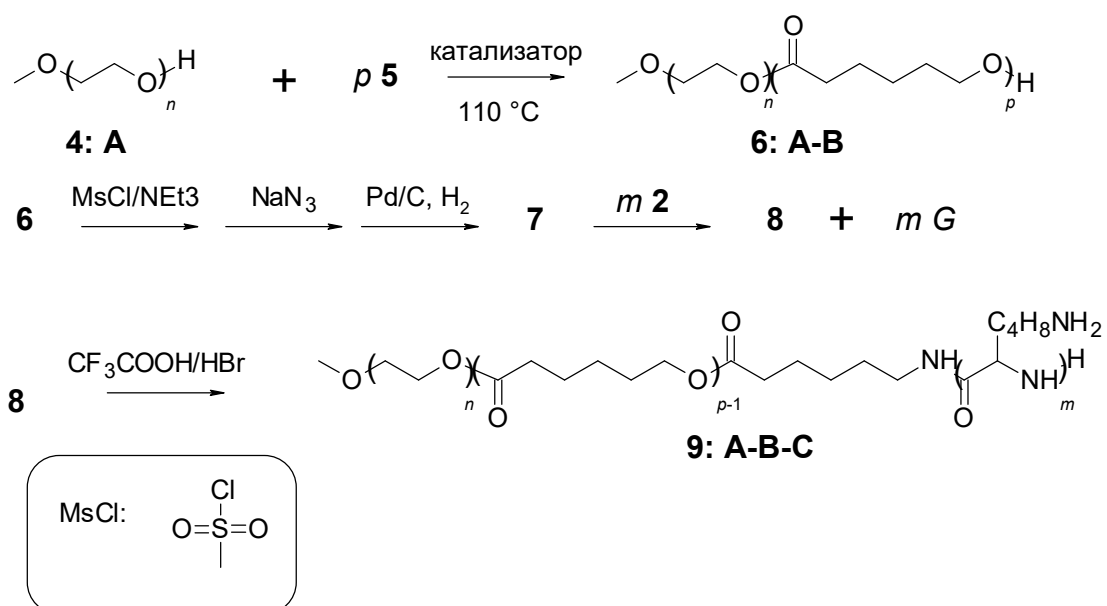
$V_e =$ _____ мл



$$m =$$

Синтез триблок-сополимера

Триблок-сополимер **9** может быть использован в биологических исследованиях, связанных с образованием мицелл. Сополимер **9** может быть синтезирован путем внедрения среднего блока **B** с использованием мономера **5**.

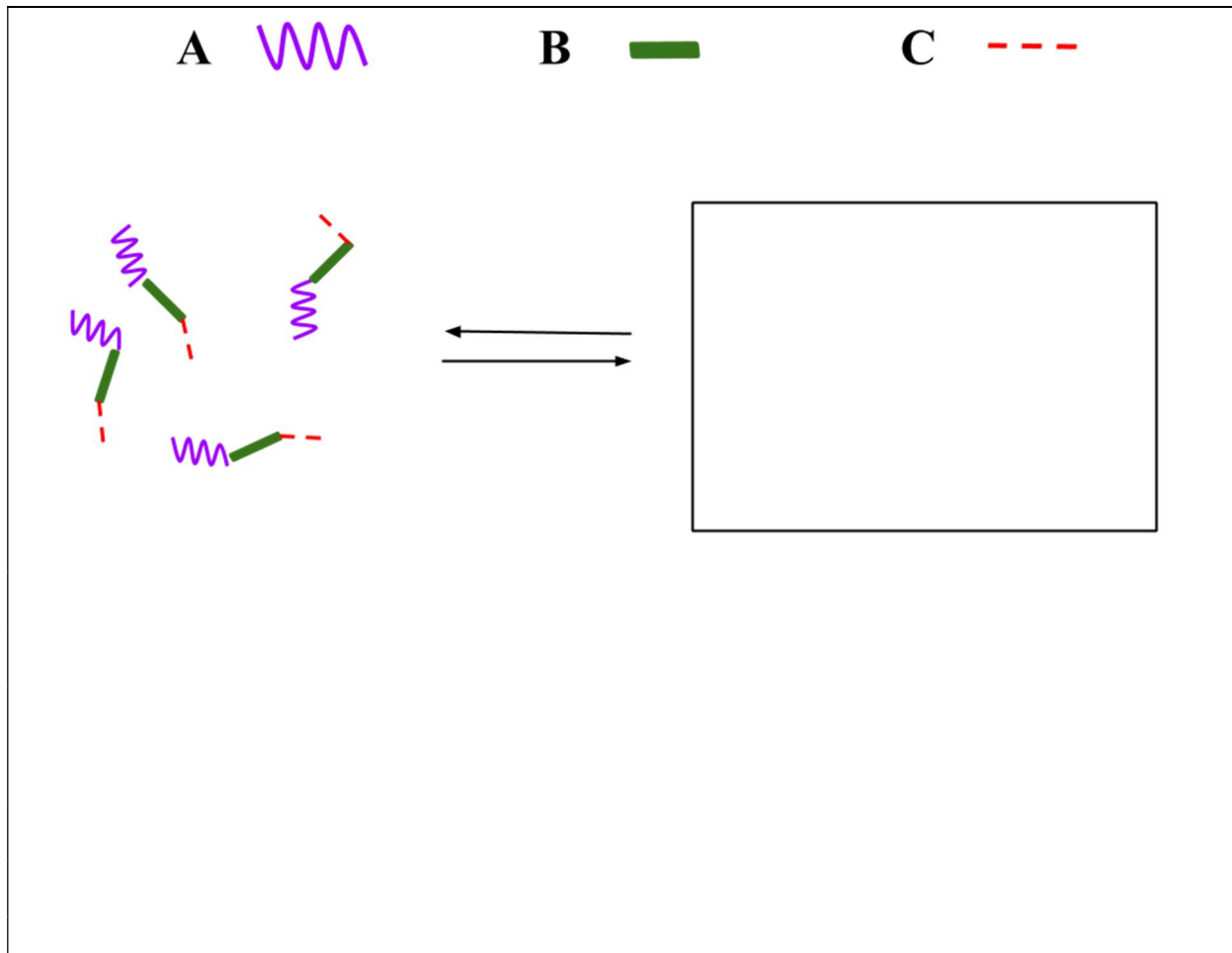


8. **Изобразите** структуры **5**, **7** и **8**, если известно что в ходе реакции «**4: А**» → **6** образуется лишь один продукт, обозначенный «**6: А-В**», а также, что на последней стадии **8** → «**9: А-В-С**» выделяется газ.

5	
7	
8	

9. Амфифильный блок-сополимер **9: А-В-С** находит применение в медицине, поскольку он способен самопроизвольно собираться в мицеллы в водной среде (рН = 7), что может быть использовано для адресной доставки лекарственных препаратов. **Укажите** свойство каждого блока сополимера. Учитывая установленные соответствия, **нарисуйте** схему мицеллы, построенной из 4 молекул сополимера.

А:	<input type="checkbox"/> гидрофобный	<input type="checkbox"/> гидрофильный
В:	<input type="checkbox"/> гидрофобный	<input type="checkbox"/> гидрофильный
С:	<input type="checkbox"/> гидрофобный	<input type="checkbox"/> гидрофильный



Задача Т7 6 Баллов	Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Всего
	Очки	4	12	2	2	2	5	5	8	4	5	5	
Результат													

Задача Т7: О движении

В 2016 году Саваж, Стоддарт и Феринга были удостоены Нобелевской премии "за дизайн и синтез молекулярных машин". Примером такой "машины" является [2]катенан, молекула содержащая два сцепленных цикла. В этой системе один макроцикл содержит бидентантный фенантролиновый лиганд, а другой макроцикл содержит два лиганда: фенантролиновый и тридентантный терпиридиновый. Ион меди координируется к одному из лигандов каждого макроцикла в зависимости от степени окисления, что стабилизирует одну из двух конформаций (Рисунок 1).

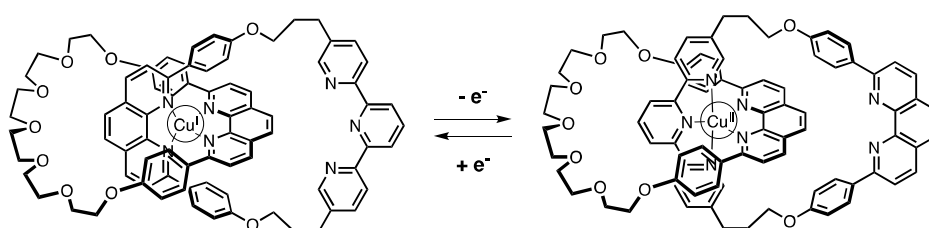
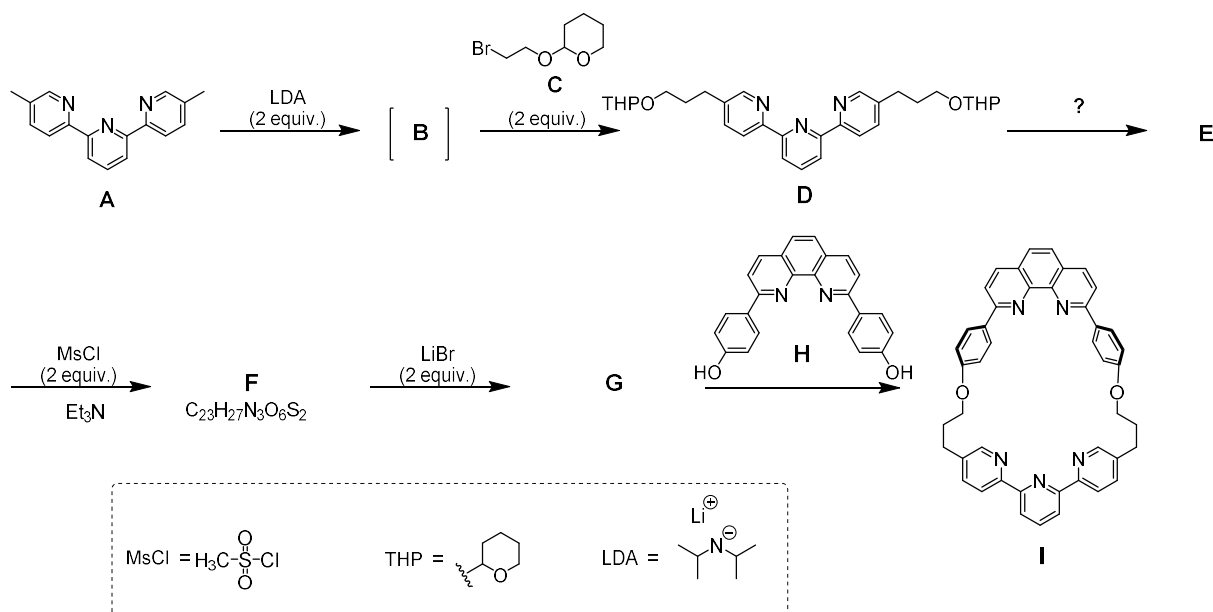


Рисунок. 1 – Мультистабильность циклов в [2]катенане.

Схема синтеза макроцикла приведена ниже:



1. **Приведите** структуру **В**.

В

2. **Приведите** структуры **E**, **F** и **G**.

E

F

G

3. Из приведенных ниже условий **выберите** то(те), в котором(-ых) **D** превращается в **E**.

- H^+ , H_2O
- OH^- , H_2O
- NaBH_4 , CH_3OH
- H_2 , Pd/C , THF

4. В данном синтезе MsCl играет роль реагента для создания:

- Уходящей группы
- Защитной группы
- Деактивирующей группы
- Направляющей группы

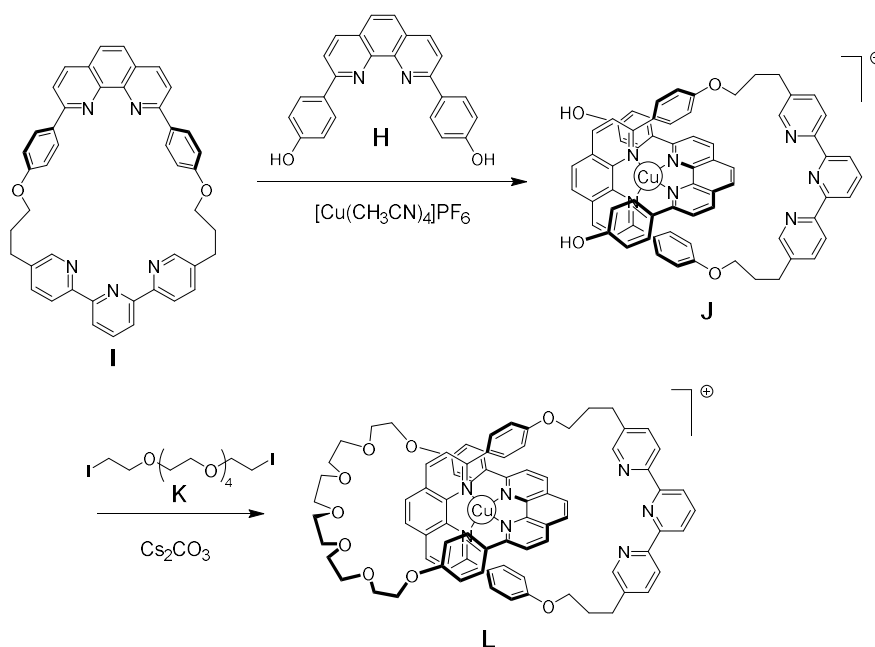
5. Вещество **G** получают взаимодействием **F** и LiBr в ацетоне. Это реакция:

- Электрофильного ароматического замещения
 Нуклеофильного ароматического замещения
 S_N1
 S_N2

6. **Нарисуйте** переходное состояние скорость-лимитирующей стадии реакции **F** → **G** с указанием стереохимии на примере одного реакционного центра. Углеродную цепь обозначьте как R.

Переходное состояние:

В синтезе [2]катенана **L** используют темплатный эффект в комплексе с медью:



7. **Запишите** полную электронную конфигурацию Cu(0) в основном состоянии. **Приведите** степень окисления Cu в комплексе **J** и **приведите** полную электронную конфигурацию для иона меди в этой степени окисления.

Полная электронная конфигурация Cu(0):

Степень окисления Cu в **J**:

Полная электронная конфигурация иона меди в **J**:

8. **Укажите** (отметьте галочкой) геометрию иона меди в **L**. В предположении что геометрия расположения лигандов вокруг меди идеальная, **нарисуйте** диаграмму электронных уровней d орбиталей согласно теории кристаллического поля. **Заполните** эту диаграмму электронами. **Приведите** максимальное значение спина (*S*) этого комплекса.

Геометрия Cu в **L**:

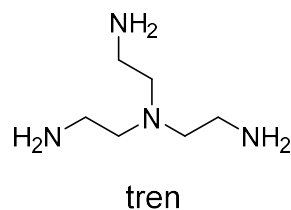
- Октаэдрическая
 Тетраэдрическая
 Плоскоквадратная
 Тригональная бипирамида

Заполненная электронами диаграмма d орбиталей:

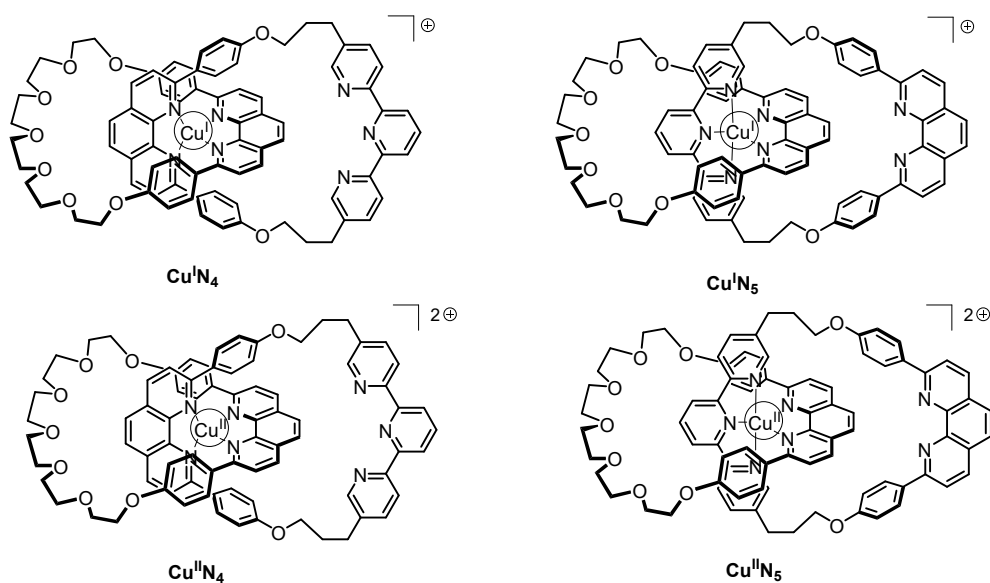
$S =$

9. Из приведенных ниже соединений, выберите то(те), что может(-гут) извлекать ион меди из **L** с образованием свободного [2]катенана:

- CH_3CN
 NH_4PF_6
 KCN
 tren



В [2]катенане **L**, ион меди может существовать в двух степенях окисления (+I) или (+II). В каждой из степеней медь имеет различную координационную сферу (тетра- или пента-координированную, Рисунок 2).




Стабильность Cu(I) комплексов можно оценить, соотнося их электронное строение с электронной конфигурацией соответствующего благородного газа.

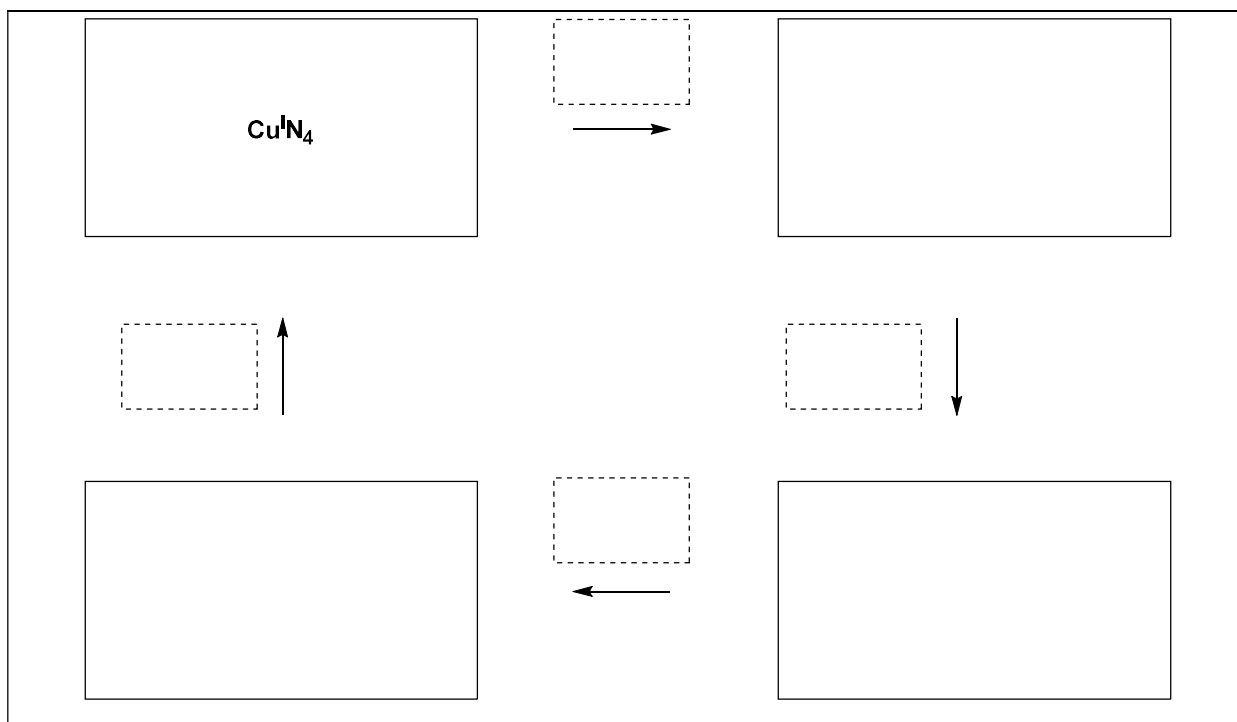
10. **Заполните** пропуски в тексте и поставьте галочки:

Комплекс $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ имеет ... электронов во внутренней координационной сфере металла.

Комплекс $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ имеет ... электронов во внутренней координационной сфере металла.

Комплекс $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ более / менее стабилен чем комплекс $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$.

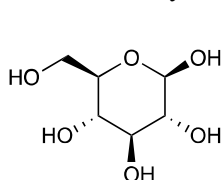
11. **Заполните** «сплошные» прямоугольники обозначением вышеупомянутых комплексов из Рисунка 2. Заполните «пунктирные» прямоугольники условиями электрохимического контроля системы используя следующие обозначения:  (вращение); $+e^-$; $-e^-$.



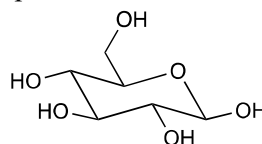
Задача Т8 6 баллов	Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Всего
	Очки	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
	Результат																

Задача Т8: О инозитах

В этой задаче термины “**проекция Миллза**” и “**перспективная проекция**” используются, как показано на примере β-глюкозы, следующим образом:



проекция Миллза



перспективная проекция

Инозитами называются циклогексан-1,2,3,4,5,6-гексаолы. Некоторые из них, в частности *мио*-инозит, принимают участие в ряде биологических процессов.

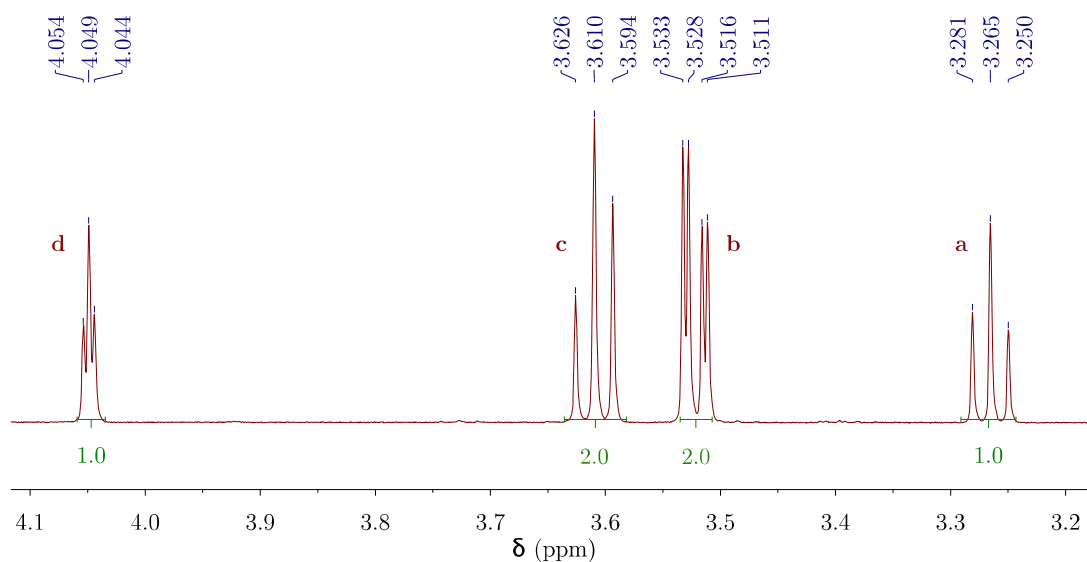
Структура *мио*-инозита

1. **Нарисуйте** структурную формулу инозитов без указания стереохимии.

Это семейство молекул содержит 9 различных стереоизомеров, в число которых входят энантиомеры.

2. **Нарисуйте** структуры Миллза всех оптически активных стереоизомеров.

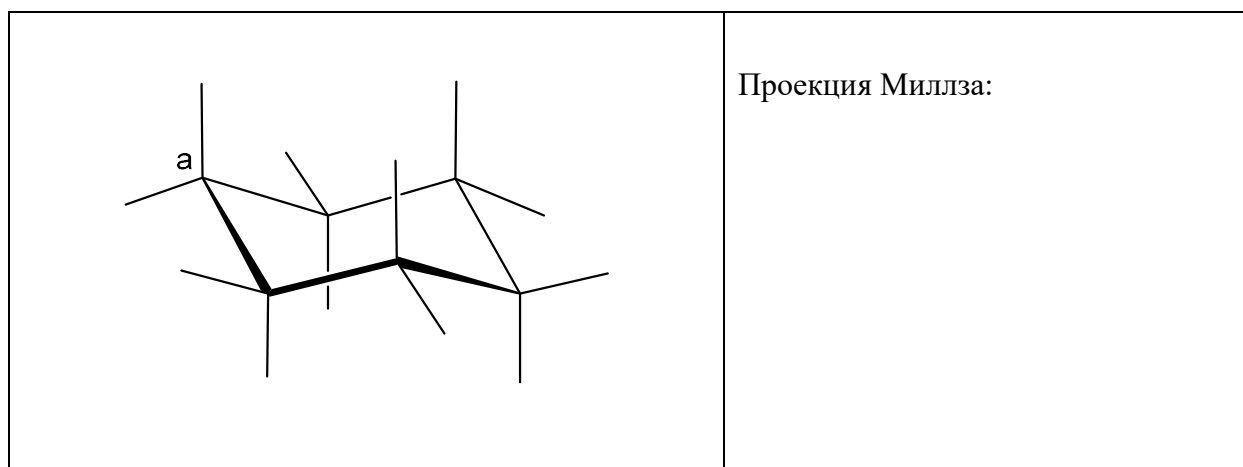
Для *мио*-инозита устойчивым является только один из конформеров кресельного типа, структура которого была доказана на основании ^1H ЯМР спектроскопии. Спектр был получен при 600 МГц в D_2O . Никакие другие сигналы от этого соединения не наблюдаются в этом спектре. Под каждым сигналом указана его интегральная интенсивность.



3. **Приведите** брутто-формулу основного соединения, образующегося из мио-инозита в исследуемом образце, которая соответствует числу протонов в ^1H ЯМР спектре.

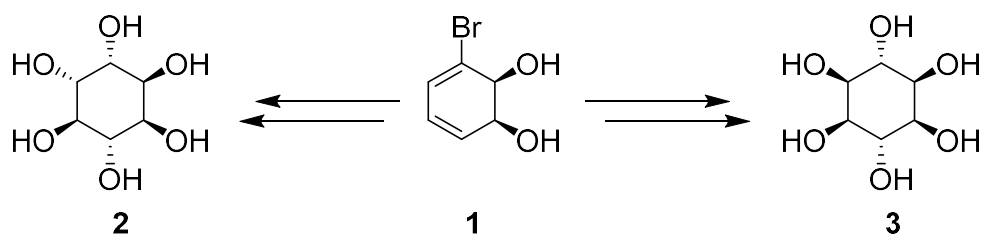
4. На основании количества сигналов и их интегральной интенсивности, **запишите** количество плоскостей симметрии в этом соединении.

5. **Дорисуйте** перспективную проекцию наиболее стабильного конформера мио-инозита. Отметьте каждый атом водорода буквами **a**, **b**, **c** и **d**, которые соответствуют сигналам в ЯМР спектре выше. Протон **a** должен находиться возле углерода **a** на этом рисунке. **Нарисуйте** проекцию Миллза мио-инозита.



Синтезы инозитов

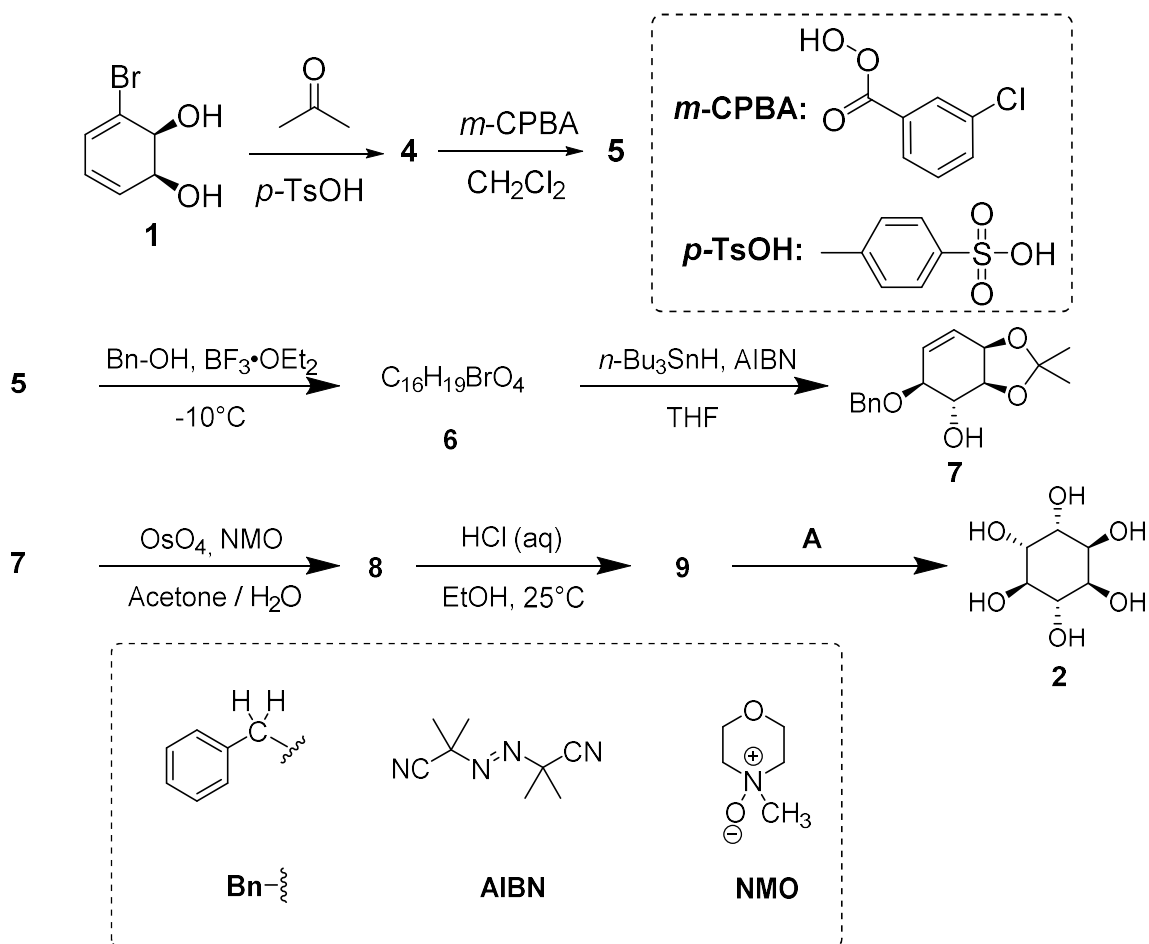
Масштабируемый синтез некоторых инозитфосфатов является актуальным для ряда медицинских задач. Синтез инозита **2** из бромдиола **1** исследован ниже.



6. **Выберите** (один или несколько вариантов), каким образом соотносятся между собой соединения **2** и **3**.

- энантиомеры
 эпимеры
 диастереомеры
 атропоизомеры

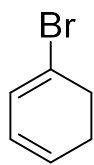
Инозит **2** может быть получен из соединения **1** в 7 стадий:



7. **Нарисуйте** структуру соединения **4** в проекции Миллза.

4

8. В реакции получения вещества **5** участвует наиболее электронобогатая двойная связь. **Обведите кружочком** наиболее электронобогатую двойную связь в 1-бром-1,3-циклогексадиене, который является аналогом соединения **4**. Отдельными рисунками **покажите** все электронные эффекты атома брома в этой молекуле.



9. **Нарисуйте** структуру основного диастереомера соединения **5** в проекции Миллза.

5

10. **Укажите** общее количество стереоизомеров соединения **5**, которые могут получиться в этом синтезе, если исходить из энантимерно чистого соединения **1**.

11. В превращении **5** → **6** образуется также побочный продукт с такой же брутто-формулой, который обозначается **6'**. **Нарисуйте** структуры веществ **6** и **6'** в проекции Миллза

6	6'
----------	-----------

12. **Нарисуйте** структуры основных диастереомеров соединений **8** и **9** в проекции Миллза.

8	9
----------	----------

13. **Выберите** правильный(-е) набор(-ы) условий **A** для получения соединения **2**.

- | |
|--|
| <input type="checkbox"/> H ₂ , Pd/C
<input type="checkbox"/> K ₂ CO ₃ , HF
<input type="checkbox"/> HCOOH, H ₂ O
<input type="checkbox"/> BF ₃ ·OEt ₂ |
|--|

14. При отсутствии брома в соединении **1**, кроме соединения **2** в вышеприведенной схеме, получается еще один стереоизомер. Полагая, что стереоселективность всех реакций и эквивалентные отношения всех реагентов в этой синтетической схеме остаются неизменными, **нарисуйте** структуру второго стереоизомера в проекции Миллза и **укажите**, как его стереохимия соотносится с соединением **2**.

-
- энантимеры
-
-
- эпимеры
-
-
- диастереомеры
-
-
- атропоизомеры

15. **Выберите** какие стадия(-ии) являются стадиями снятия защитных/направляющих групп в схеме синтеза соединения **2** из **1**.

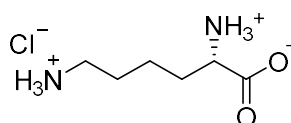
-
- 1 → 4
-
-
- 4 → 5
-
-
- 5 → 6
-
-
- 6 → 7
-
-
- 7 → 8
-
-
- 8 → 9
-
-
- 9 → 2

Задача	Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Всего
Т9	Очки	2	2	4	3	2	17	1	1	2	4	2	2	2	44
7 баллов	Результат														

Задача Т9: О болеутоляющих

Часть I.

Местный анестетик бупивакаин (Marcaine™) входит в перечень ВОЗ основных лекарственных веществ. Несмотря на то, что используемый препарат применяется в виде рацемической смеси, было продемонстрировано что один изомер бупивакаина, названный левобупивакаин, имеет меньшую кардиотоксичность и поэтому безопаснее рацемата. Левобупивакаин может быть синтезирован из природной аминокислоты L-лизина.



гидрохлорид L-лизина

1. **Укажите** конфигурацию хирального центра в гидрохлориде L-лизина, поясните ваш выбор указав порядок старшинства заместителей при хиральном центре.

Конфигурация:	Старшинство 1 > 2 > 3 > 4:
<input type="checkbox"/> R <input type="checkbox"/> S	

2. Префикс L в L-лизине соответствует определенной конфигурации хирального центра. **Выберите** все правильные утверждения:

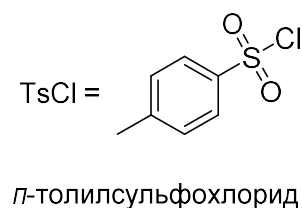
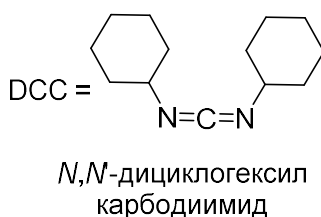
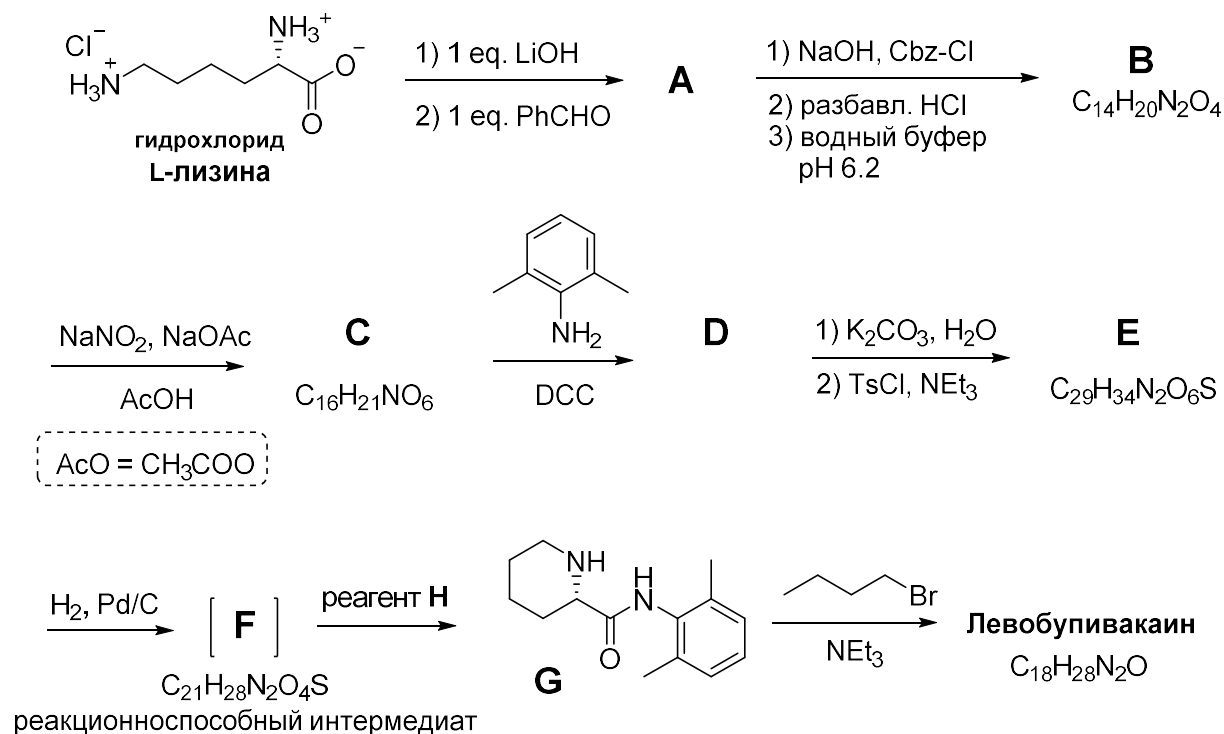
- | |
|---|
| <input type="checkbox"/> Все природные L-аминокислоты левовращающие.
<input type="checkbox"/> Природные L-аминокислоты могут быть как левовращающими, так и правовращающими.
<input type="checkbox"/> Все природные L-аминокислоты имеют конфигурацию хирального центра (S).
<input type="checkbox"/> Все природные L-аминокислоты имеют конфигурацию хирального центра (R). |
|---|

Часто требуется, чтобы только одна аминогруппа в L-лизине вступала в реакцию. Соли Cu^{2+} в присутствии избытка водной щелочи могут селективно снижать реакционную способность одной из двух аминогрупп. После образования комплекса, только NH_2 группа, не связанная в комплекс, может реагировать.

3. Учитывая, что L-лизин выступает в роли бидентантного лиганда и к одному иону Cu^{2+} в водной щелочи координируется два L-лизина, **нарисуйте** структурную формулу этого комплекса.

Комплекс

К счастью, в синтезе левобупивакаина, изображенного на схеме ниже, нет необходимости снижать реакционную способность одной из аминогрупп в реакции с бенальдегидом:



Для ответов на последующие вопросы вы можете использовать сокращения, приведенные на схеме выше.

4. **Нарисуйте** структурную формулу соединения **A** с учетом стереохимии.

A

5. Превращение L-лизина в соединение **A** это (**выберите** подходящий(-ие) ответ(-ы)):

- энантиоселективная реакция.
 энантиоспецифическая реакция.
 региоселективная реакция.

6. **Нарисуйте** структурные формулы соединений **B–F** с учетом стереохимии.

B $C_{14}H_{20}N_2O_4$	C $C_{16}H_{21}NO_6$
D	E $C_{29}H_{34}N_2O_6S$
F $C_{21}H_{28}N_2O_4S$	

7. Какова роль DCC в превращении **C** → **D**?

- Защитная группа для аминогруппы.
- Защитная группа для гидроксигруппы.
- Активирующий реагент в реакции образования амидной связи.

8. TsCl использовали для того чтобы сделать возможным:

- Нуклеофильное замещение аминогруппы.
- Электрофильное замещение аминогруппы.
- Нуклеофильное замещение гидроксигруппы.
- Электрофильное замещение гидроксигруппы.

9. **Отметьте** все возможные реагенты, которые могут быть использованы как реагент **H**:

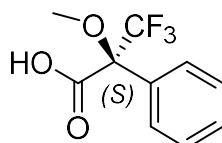
 разбавл. HCl Zn/HCl K₂CO₃ H₂SO₄ разбавл. KMnO₄ разбавл. NaOH SOCl₂ PCl₅

10. Нарисуйте структурную формулу левобупивакаина включая стереохимию.

Левобупивакаин C₁₈H₂₈N₂O

Часть II.

Синтез левобупивакаина требует использования оптически чистого L-лизина. Общий метод, используемый для подтверждения энантиомерной чистоты аминокислот – это их перевод в амиды с использованием кислоты Мошера (структура (S)-изомера приведена ниже).



(S) кислота Мошера

11. **Нарисуйте** структурную формулу амида с учетом стереохимии, образующегося при ацилировании α -аминогруппы L-лизина (S)-изомером кислоты Мошера.

12. **Сколько** продуктов образуется из рацемического лизина и (S)-изомера кислоты Мошера? Считайте, что только α -аминогруппа лизина ацилируется в этих условиях.

- Два диастереомера.

Четыре диастереомера.

Рацемическая смесь двух энантиомеров.

Четыре соединения: два энантиомера и два диастереомера.

13. **Выберите** метод(-ы), которые могут быть использованы для количественного определения энантиомерной чистоты лизина после получения производных с кислотой Мошера:

- ЯМР спектроскопия.

Жидкостная хроматография.

Масс-спектрометрия.

УФ-спектроскопия.

ПРАКТИЧЕСКИЙ
ТУР



Making science together!

2019-07-24



MINISTÈRE
DE L'ÉDUCATION
NATIONALE ET
DE LA JEUNESSE

MINISTÈRE
DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR,
DE LA RECHERCHE
ET DE L'INNOVATION

Общие инструкции

- Данный комплект практических заданий содержит 30 страниц.
- До начала практического тура, вам будет дана команда «**Read**» на прочтение комплекта заданий. Вам выделяется 15 минут на чтение заданий и Вам **категорически запрещается** что-либо **писать** или **использовать калькулятор**.
- Вы можете начинать работу, как только вы услышите команду «**Start**». У Вас будет **5 часов** на выполнение всех заданий.
- Вы можете выполнять задания в любом порядке, но **рекомендуется начать с задачи P1**.
- Все полученные результаты и ответы должны быть аккуратно записаны **ручкой в специально отведенных для этого ячейках**. Ответы, записанные в любом другом месте, оцениваться не будут.
- Если Вам необходимо использовать черновик, используйте обратные стороны листов данного комплекта. Помните, что всё, что написано **вне специально отведенных ячеек оцениваться не будет**.
- Вы можете попросить официальную версию данного комплекта на английском языке для уточнения текста.
- Если Вам необходимо покинуть лабораторию (посетить уборную или попить воды), поднимите соответствующую карточку. Лаборант будет вас сопровождать.
- Полки над рабочими столами **не должны** использоваться во время практического тура с целью предоставления равных возможностей всем участникам.
- Вы должны **соблюдать правила техники безопасности**, указанные в правилах МХО. Если Вы нарушите правила техники безопасности, вы получите первое предупреждение от лаборанта. Любые нарушения, полученные после первого предупреждения, приведут к Вашему удалению из лаборатории и аннулированию результата за практический тур.
- Если не озвучено иное, заменить или получить дополнительное количество лабораторной посуды и реактивов без штрафа можно только один раз. Каждая последующая замена приведет к штрафу в 1 балл из 40 за практический тур.
- Лаборант сделает объявление за 30 минут до конца тура.
- Вы должны немедленно прекратить работу после того, как прозвучит команда «**Стоп**» («**Stop**»). Если вы не прекратите работать или писать в течение одной минуты, ваш результат за практический тур будет аннулирован.
- После того, как прозвучит команда «**Стоп**» («**Stop**»), к Вам подойдет лаборант и распишется на вашем комплекте.
- Затем, подпишите ваш комплект, положите его в конверт и сдайте его вместе с вашим продуктом и пластинками ТСХ для оценивания.

Правила техники безопасности

- Во время пребывания в лаборатории Вы должны быть в застегнутом халате и закрытой обуви.
- Работайте только в защитных или собственных очках. Не разрешается носить контактные линзы.
- В лаборатории запрещается пить воду, принимать пищу или жевать жвачку.
- Работайте только в отведенном Вам пространстве. Поддерживайте чистоту на рабочем столе и в местах общего пользования.
- Запрещается проводить посторонние, а также модифицировать предложенные эксперименты.
- Не заполняйте пипетки ртом. Используйте для этого грушу.

- Незамедлительно убирайте разбитую посуду и разлитые жидкости с пола и вашего рабочего места.
- Все отходы следует утилизировать согласно инструкциям. Водные растворы можно сливать в раковину. Отходы, содержащие органические вещества, должны быть помещены в специально помеченный контейнер.

Физические константы и уравнения

В этом комплекте задач активности всех частиц в водном растворе считаются равными их молярным концентрациям в моль/л. Для упрощения формул и выражений принято, что стандартная концентрация $c^\circ = 1$ моль/л опущена.

Постоянная Авогадро:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Универсальная газовая постоянная:	$R = 8.314 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$
Стандартное давление:	$p^\circ = 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$
Атмосферное давление:	$P_{\text{atm}} = 1 \text{ атм} = 1.013 \text{ бар} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Па}$
Нуль по шкале Цельсия:	273.15 К
Постоянная Фарадея:	$F = 9.649 \cdot 10^4 \text{ Кл моль}^{-1}$
Ватт:	$1 \text{ Вт} = 1 \text{ Дж с}^{-1}$
килоВатт-час:	$1 \text{ кВт} \cdot \text{ч} = 3.6 \cdot 10^6 \text{ Дж}$
Постоянная Планка:	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж с}$
Скорость света в вакууме:	$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ м с}^{-1}$
Элементарный электрический заряд:	$e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$
Электрическая мощность:	$P = \Delta E \times I$
КПД:	$\eta = P_{\text{полезн}} / P_{\text{примененное}}$
Соотношение Планка-Эйнштейна:	$E = hc / \lambda$
Уравнение идеального газа:	$pV = nRT$
Свободная энергия Гиббса:	$G = H - TS$
	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$
	$\Delta_r G^\circ = -n F E_{\text{cell}}^\circ$
	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$

Коэффициент Q для реакции
 $a A(\text{aq}) + b B(\text{aq}) = c C(\text{aq}) + d D(\text{aq})$:

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Уравнение Гендерсона-Гассельбаха:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

Уравнение Нернста-Питерсона:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

где Q равна соответствующему коэффициенту для полуреакции восстановления

$$\text{at } T = 298 \text{ К}, \frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0.059 \text{ В}$$

Закон Ламберта-Бера:

$$A = \epsilon lc$$

Кинетические уравнения в интегральной форме:

- Нулевой порядок:

$$[A] = [A]_0 - kt$$

- Первый порядок:

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

- Второй порядок:

$$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$$

Время полупревращения для реакции первого порядка:

$$t_{1/2} = \ln 2 / k$$

Среднечисловая молярная масса M_n :

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

Средневесовая молярная масса M_w :

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

Индекс полидисперсности I_p :

$$I_p = \frac{M_w}{M_n}$$

Примечание

Единицы измерения молярной концентрации указаны как «М» или «моль/л»:

$$1 \text{ М} = 1 \text{ моль/л} \quad 1 \text{ мМ} = 10^{-3} \text{ моль/л} \quad 1 \text{ мкМ} = 10^{-6} \text{ моль/л}$$

Периодическая таблица

1																	18
1 H 1.008	2										13	14	15	16	17	2 He 4.003	
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -



Definition of GHS 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 vapor.
H226 Flammable liquid and vapor.
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**

Реактив	Маркирован как	Коды опасности
Деионизированная вода в: - промывалке (на рабочем столе) - пластиковой бутылке (на рабочем столе) - пластиковой канистре (в вытяжном шкафу)	Deionized Water	Не опасно
Этанол в промывалке	Ethanol	H225, H319
Образец белого вина, 300 мл в темной пластиковой банке	Wine sample	H225, H319

Для задачи P1

Реактив	Маркирован как	Коды опасности
4-нитробензальдегид, 1.51 г в баночке из темного стекла	4-nitrobenzaldehyde	H317, H319
Элюент А, 20 мл в стеклянном флаконе	Eluent A	H225, H290, H304, H314, H319, H336, H410
Элюент В, 20 мл в стеклянном флаконе	Eluent B	H225, H290, H304, H314, H319, H336, H410
Охоне [®] (пероксомоносульфат калия), 7.87 г в пластиковой таре	Oxone[®]	H314
Образец 4-нитробензальдегида для ТСХ	TLC standard	H317, H319

Для задачи P2

Реактив	Маркирован как	Коды опасности
1 М раствор тиоцианата калия, 20 мл в пластиковой бутылке	KSCN 1 M	H302+H312+H332, H412
0.00200 М раствор тиоцианата калия, 60 мл в пластиковой бутылке	KSCN 0.00200 M	Не опасно
1 М раствор хлорной кислоты, 10 мл в пластиковой бутылке	HClO₄	H290, H315, H319
0.00200 М раствор железа(III), 80 мл в пластиковой бутылке	Fe(III) 0.00200 M	Не опасно
0.000200 М раствор железа(III), 80 мл в пластиковой бутылке	Fe(III) 0.000200 M	Не опасно
0.3% раствор пероксида водорода, 3 мл в бутылочке из темного стекла	H₂O₂	Не опасно

Для задачи P3

Реактив	Маркирован как	Коды опасности
0.01 М раствор йода, 200 мл в бутылке из темного стекла	I₂	H372
0.03 М раствор тиосульфата натрия, 200 мл в пластиковой бутылке	Na₂S₂O₃	Не опасно
1 М раствор NaOH, 55 мл в пластиковой бутылке	NaOH	H290, H314
2.5 М раствор серной кислоты, 80 мл в пластиковой бутылке	H₂SO₄	H290, H315, H319
0.5 М раствор иодида калия, 25 мл в пластиковой бутылке	KI	H372
Йодат калия, <i>примерно</i> 100 мг (точная масса указана на этикетке), в стеклянном флаконе	KIO₃	H272, H315, H319, H335
Раствор крахмала, 25 мл в пластиковой бутылке	Starch	Не опасно

Оборудование**Для всех задач**

Персональное оборудование	Количество
Трехходовая груша	1
Защитные очки	1
Пластиковая бутылка на 1 л для органических отходов, маркированная как “ Organic waste ”	1
Большие бумажные салфетки	15 шт
Малые бумажные салфетки для кювет	30 шт
Шпатель большой	1
Шпатель маленький	1
Секундомер (часы)	1
Карандаш	1
Ластик для стирания карандаша	1
Черная ручка	1
Маркер для химической посуды	1
Линейка	1

Общее оборудование	Количество
УФ лампа для проявления ТСХ	2 на комнату
Колориметр	5 на комнату
Перчатки	Все размеры (S, M, L, XL) доступные на общем столе
Контейнер со льдом	1 на комнату

Для задачи P1

Персональное оборудование	Количество
Штатив и:	1
- Муфта с маленькой лапкой	2
- Муфта с большой лапкой	1
Коническая колба со шлифом, 100 мл	1
Коническая колба со шлифом, 50 мл	1
Обратный холодильник	1
Магнитная мешалка с нагревом	1
Кристаллизатор	1
Магнитный якорёк	1
Колба Бунзена	1
Воронка Бюхнера с резиновым уплотнителем	1
Полиэтиленовый пакет с застежкой с 3 круглыми фильтрами	1
Чашка Петри	1
Стакан для проведения ТСХ, маркированный как “ TLC elution chamber ”	1
Полиэтиленовый пакет с застежкой с тремя ТСХ-пластинками, маркированный кодом участника	1
Капилляры для ТСХ (в чашке Петри)	4
Пластиковый пинцет	1
Стеклянная палочка	1
Мерный цилиндр, 25 мл	1
Стакан, 150 мл	2

Полиэтиленовая воронка для сыпучих веществ	1
Одноразовые пластиковые пипетки Пастера	2
Стеклянная баночка из темного стекла для образца ТСХ, 1.5 мл, с крышкой, маркированная как “С” и “R”	2
Предварительно взвешенная баночка из темного стекла, 10 мл, с крышкой, маркированная кодом участника .	1
Удочка для извлечения магнитного якорька	1

Для задачи P2

Персональное оборудование	Количество
Пипетка Мора, 10 мл	1
Градуированная пипетка, 10 мл	3
Градуированная пипетка, 5 мл	3
Штатив для пробирок	1
Пробирки	15
Пробки для пробирок	7
Кювета для колориметра, длина оптического пути 1.0 см	2
Стакан, 100 мл	2
Одноразовые пластиковые пипетки Пастера	15

Для задачи P3

Персональное оборудование	Количество
Лабораторный штатив с зажимом для бюретки	1
Бюретка, 25 мл	1
Стеклянная воронка	1
Коническая колба, 100 мл	3
Коническая колба, 250 мл	3
Стакан, 150 мл	1
Стакан, 100 мл	2
Мерная колба, 100 мл, с пробкой	1
Пипетка Мора, 50 мл	1
Пипетка Мора, 25 мл	1
Пипетка Мора, 20 мл	1
Мерный цилиндр, 25 мл	1
Мерный цилиндр, 10 мл	1
Мерный цилиндр, 5 мл	1
Одноразовые пластиковые пипетки Пастера	3
Пленка “Parafilm”	20 шт

Задача P1	Вопрос	Выход	Чистота	TLC	P1.1	P1.2	Всего
13 баллов	Очки	12	12	8	2	3	37
	Результат						

Задача P1. Окисление нитробензальдегида.

Пероксомоносульфат калия (**Oxone**[®]) является окислителем, который дает в качестве продуктов восстановления только безвредный сульфат. Проведение окисления в водно-этанольной среде позволяет относить ее к так называемым «зеленым реакциям».

Вам предлагается осуществить окисление 4-нитробензальдегида, перекристаллизовать продукт, и сравнить эффективность разных элюентов ТСХ для оценки чистоты продукта.

Внимание: сливы этанола и элюента должны собираться в банку “Organic waste”.

Методика

I. Окисление 4-нитробензальдегида

- Смешайте** 20 мл воды и 5 мл этанола.
- Положите** магнитный якорь в **пришлифованную** коническую колбу на 100 мл.
- Добавьте** весь выданный (1.51 г) 4-нитробензальдегид в коническую колбу. **Добавьте** всю смесь вода/этанол, приготовленную ранее. **Закрепите** колбу в лапке. **Включите перемешивание** и затем добавьте в реакционную смесь выданный (7.87 г) Oxone[®].
- Присоедините** обратный холодильник, как показано на Рисунке 1. **Поднимите** вашу карточку HELP. Лаборант включит вам подачу воды и нагрев.
- Нагрейте** реакционную смесь до слабого кипения (приблизительно одна капля конденсата в секунду) и продолжайте кипятить в течение 45 минут. Пометка на плитке соответствует мощности, которая необходима для рекомендованной выше интенсивности кипения.

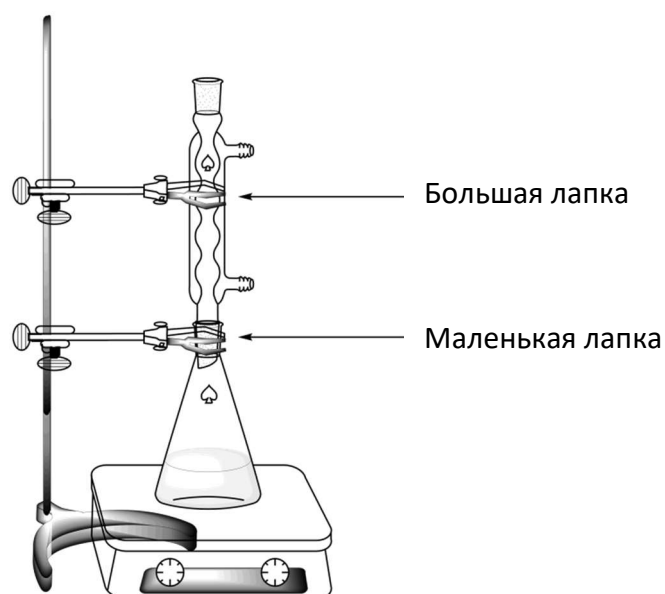


Рисунок 1. Установка для кипячения реакционной смеси с обратным холодильником.

6. **Выключите** нагревание на мешалке. **Уберите** в сторону мешалку и **оставьте** реакционную смесь охлаждаться на 10 минут. Затем **поместите** колбу в кристаллизатор, наполненный смесью лед-вода, и **оставьте** еще на 10 минут.

7. **Соберите** и закрепите на штативе при помощи маленькой лапки установку для фильтрования в вакууме, как показано на Рисунке 2. **Поднимите** свою карточку HELP. Лаборант подойдет и покажет, как присоединить вашу установку к вакууму.

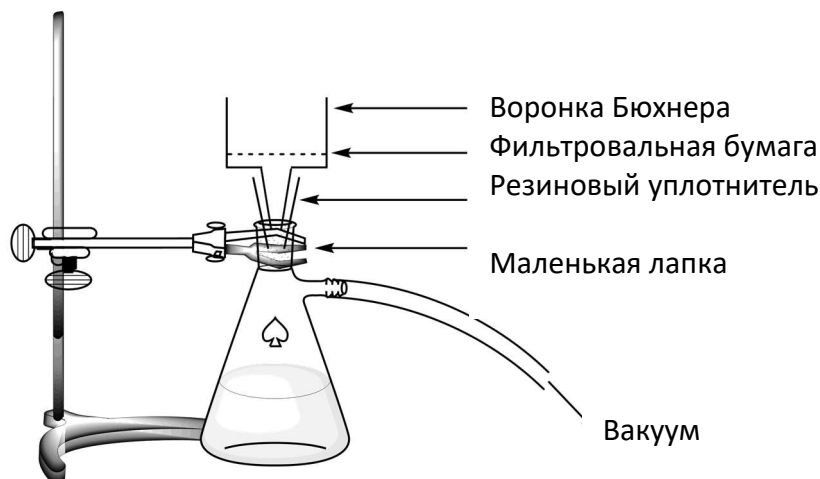


Рисунок 2. Установка для фильтрования в вакууме.

8. **Смочите** кружок фильтровальной бумаги водой и **расположите** его в воронке Бюхнера так, чтобы он закрыл все ее отверстия.

9. **Перенесите** суспензию продукта на воронку Бюхнера и **подсоедините** вакуум. Тщательно **промойте** осадок на фильтре деионизированной водой (как минимум 4×20 мл).

10. **Оставьте** на 5 минут осадок для сушки на фильтре не отсоединяя вакуума. **Отсоедините** вакуум. Маленьким шпателем **отберите** немного продукта в 1.5-миллилитровую баночку из темного стекла **с отметкой С**. **Закройте** баночку и **сохраните** ее для части III этой задачи.

11. **Перенесите** с фильтра неочищенный продукт в пришлифованную коническую колбу на 50 мл.

12. **Вылейте** фильтрат в банку "Organic waste" и **промойте** воронку Бюхнера и колбу Бунзена этанолом и водой. Этанол **сливайте** в банку "Organic waste".

II. Перекристаллизация продукта

1. **Смешайте** 9 мл воды и 21 мл этанола.
2. **Проведите** перекристаллизацию неочищенного продукта, находящегося в шлифованной конической колбе объемом 50 мл, используя минимально необходимое количество этой водно-этанольной смеси и установку использованную для синтеза как на Рисунке 1. **Поднимите** вашу карточку HELP. Лаборант подойдет для того, чтобы включить воду и настроить мешалку. При необходимости, добавляйте водно-этанольную смесь порциями через верх холодильника.
3. По окончании кристаллизации продукта, **воспользуйтесь** процедурой, описанной ранее (I.7 до I.10) для того, чтобы собрать осадок. **Маленьким шпателем отберите** немного перекристаллизованного продукта в баночку из темного стекла **подписанную R**. **Закройте** баночку и **сохраните** её для части III этой задачи.
4. **Перенесите** очищенный продукт в тарированную баночку, подписанную вашим кодом. **Закройте** баночку.
5. **Вылейте** фильтрат в банку, подписанную “Organic waste”, и **поднимите** вашу карточку HELP. Лаборант подойдет для того, чтобы выключить воду.

III. Анализ продукта по ТСХ

1. **Подготовка стакана для ТСХ.** **Налейте** на дно стакана приблизительно 0.5 см по высоте элюента А. Накройте стакан чашкой Петри. **Подождите** пока пары элюента насытят атмосферу в камере.
2. **Приготовление образцов.** Вам выдан образец 4-нитробензальдегида в баночке из темного стекла, подписанной **TLC standard** (помечайте его как **S** на пластине ТСХ). **Добавьте** приблизительно 1 мл этанола в каждую из баночек (помеченные **C**, **R**, **TLC standard**) для растворения образцов.
3. **Подготовка пластины ТСХ.** Аккуратно карандашом **нарисуйте** линию старта (1 см выше нижнего края пластины) и **отметьте** точки нанесения 3-х образцов. Подпишите их **S** (исходное соединение), **C** (неочищенный продукт) and **R** (перекристаллизованный продукт), как показано на Рисунке 3. Слева вверху пластины **напишите** ваш **Код участника**. Справа вверху пластины **напишите**, какой элюент вы использовали (сначала **Eluent A**, потом **Eluent B**). **Нанесите** три образца на пластинку с помощью капилляров.

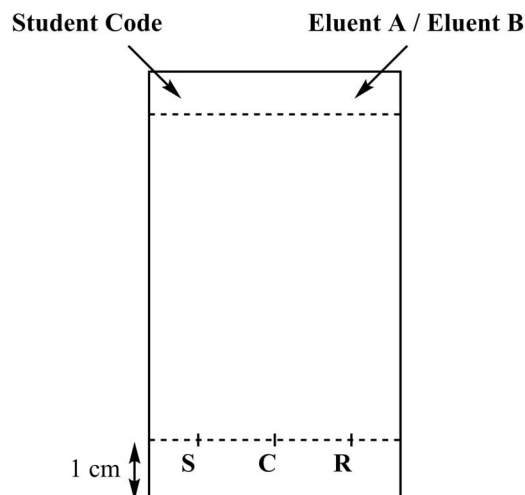
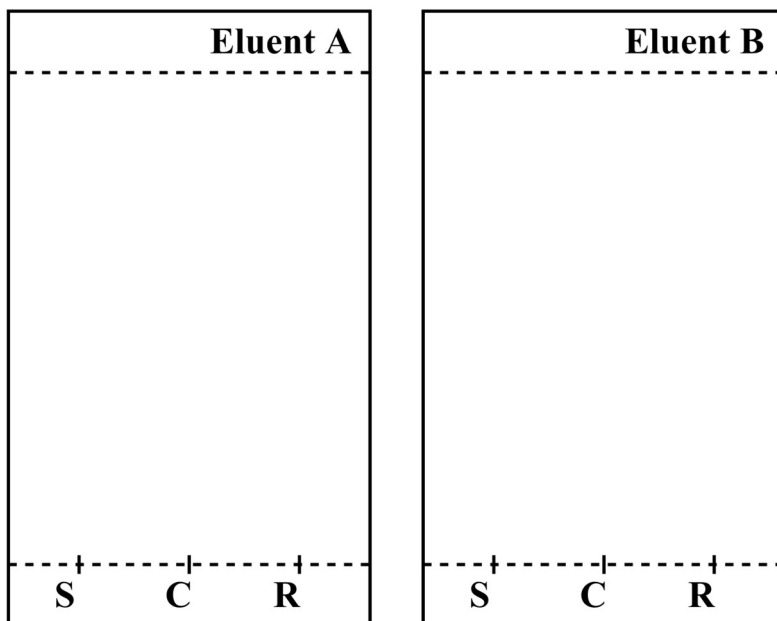


Рисунок 3. Подготовка пластинок ТСХ

4. **Проведение ТСХ анализа.** При помощи пинцета **поместите** ТСХ пластину в стакан и **накройте** его чашкой Петри. **Дождитесь**, пока фронт элюента **поднимется до** приблизительно 1 см от верха пластины. **Извлеките** пластинку пинцетом, отметьте фронт элюента карандашом и дайте пластине высохнуть на воздухе.
5. **Проявление ТСХ пластинки.** **Поместите** пластинку под УФ лампу, которая находится под общей тягой. **Обведите** карандашом все видимые пятна.
6. **Вылейте элюент в бутылку подписанную “Organic waste”.**
7. **Повторите** шаги 1, 3, 4, 5 и 6 этой части, используя элюент В.
8. **Поместите** Ваши пластинки в полиэтиленовый пакетик с Вашим кодом участника.

Результаты хроматографического анализа (**зарисуйте** ваши пластики ТСХ). Вы можете использовать эти рисунки для ответов на вопросы в конце задачи. Сами рисунки не будут оцениваться.



В конце тура главный лаборант возьмёт у вас следующее:

- Стеклянную баночку с перекристаллизованным продуктом, подписанную **вашим кодом участника**;
- Пластины ТСХ (А и В) в полиэтиленовом пакете, подписанным **вашим кодом участника**.

Вы передаете:

Перекристаллизованный продукт

ТСХ пластина А

ТСХ пластина В

Подписи

Участник

Главный лаборант

Вопросы

1. **Изобразите** структуру конечного органического продукта реакции 4-нитробензальдегида с Oxone[®].

2. На основании ваших результатов ТСХ анализа **дайте ответы** (отметьте галочкой) на следующие вопросы.

- Какой элюент лучше использовать для контроля за ходом реакции?

A **B**

- Неочищенный продукт (**C**) содержит следы 4-нитробензальдегида:

Правда **Ложь**

- Перекристаллизованный продукт (**R**) содержит следы 4-нитробензальдегида:

Правда **Ложь**

Задача P2 14 баллов	Вопрос	Калибровка	Определение железа	P2.1	P2.2	P2.3	Определение формулы комплекса	P2.4	P2.5	Всего
	Очки	10	6	3	4	3	9	3	2	40
	Результат									

Задача P2. Железо в вине

Железо – элемент, который часто содержится в вине. Если его концентрация превышает 10 - 15 мг на литр, то окисление железа(II) до железа(III) может привести к образованию осадка и снижению качества вина. Следовательно, необходимо контролировать содержание железа в вине в процессе его производства.

При очень маленьких концентрациях железа его можно количественно определить колориметрически, используя реакцию образования комплекса железа(III) с тиоцианатом SCN^- .

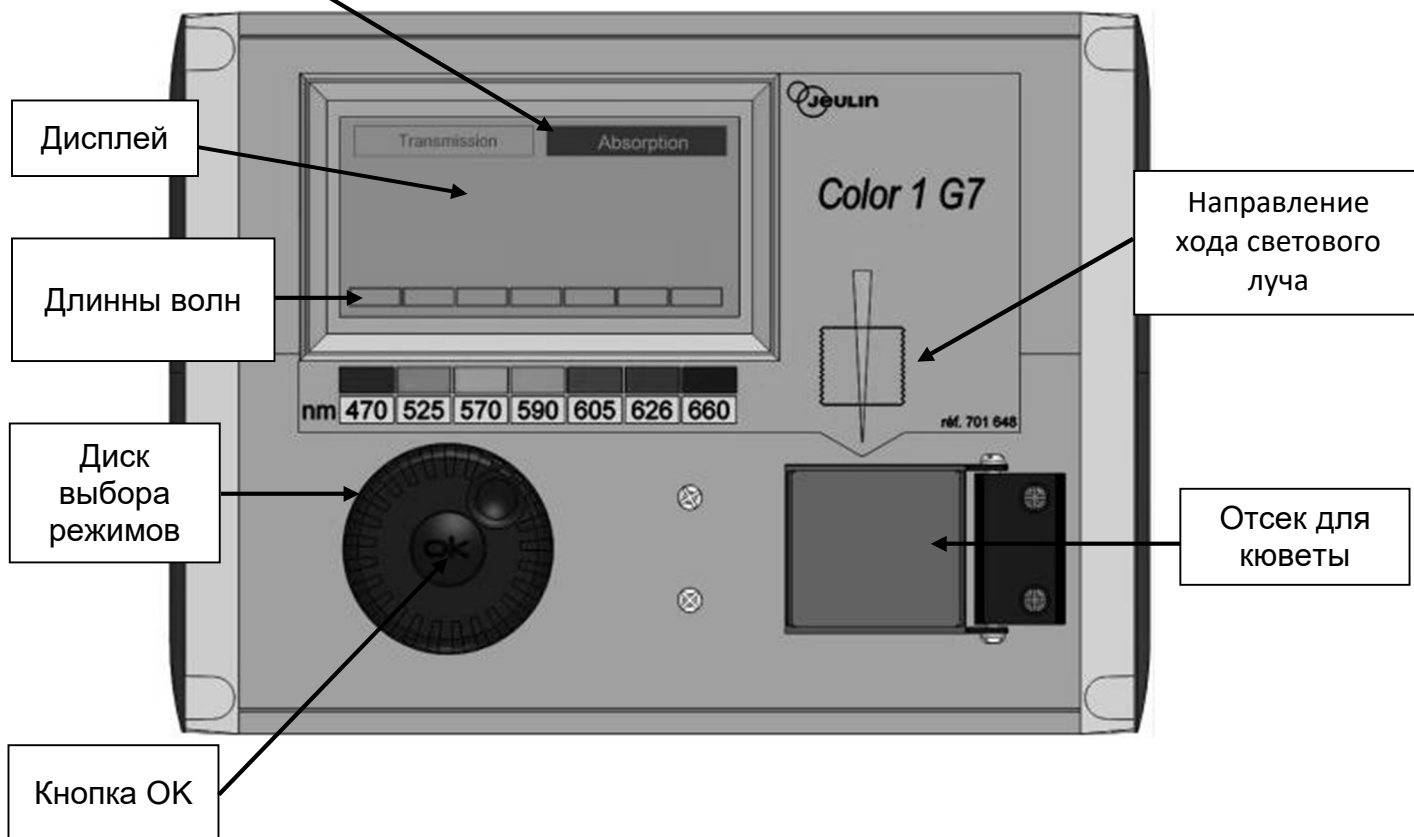
В этой задаче вы должны, используя колориметрию, измерить общую концентрацию железа в выданном вам образце белого вина и определить стехиометрический состав комплекса железа(III) с тиоцианатом.

ВАЖНО

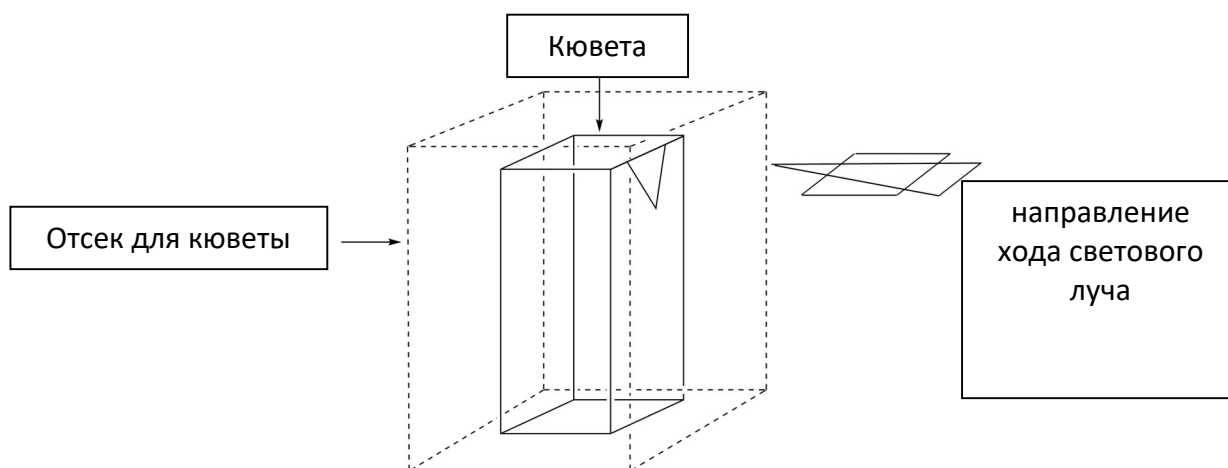
- В этой задаче вам выданы два раствора железа(III) и два раствора тиоцианата разных концентраций. Будьте очень внимательны, чтобы не перепутать их.
- После того, как вы приготовите раствор для колориметрии, проводите измерения не позже, чем через час.
- Когда вам потребуется колориметр, поднимите карточку HELP. Лаборант принесет вам колориметр. Колориметр будет в полном вашем распоряжении в течение 15 минут. Лаборант попросит вас освободить колориметр сразу по окончании измерений или через 15 минут. Если свободного колориметра не окажется, вас запишут в лист ожидания.
- Инструкция по работе с колориметром приведена на следующей странице.
- Колориметр вам дадут использовать не более трех раз по 15 минут.

Инструкция по использованию колориметра

Режимы: слева пропускание / справа поглощение”



- Вставьте вилку сетевого кабеля в розетку.
- Убедитесь, что выбран режим измерения поглощения (подсвечивается «Absorbtion»). Если это не так, то вращайте диск выбора режимов до тех пор, пока пунктирная линия не появится вокруг надписи «Absorbtion», после чего нажмите кнопку ОК.
- Вращайте диск выбора режимов до тех пор, пока пунктирная линия не появится вокруг требуемой длины волны (470 нм). Затем нажмите кнопку ОК.
- Заполните кювету раствором сравнения (высота раствора примерно 3 см) и поместите в отсек для кюветы до упора. Будьте внимательны, чтобы правильно ориентировать кювету (смотрите схему ниже). Закройте крышку кюветного отсека.
- Вращайте диск выбора режимов до тех пор, пока пунктирная линия не появится вокруг надписи “Absorbtion”, и нажмите кнопку “ОК”. Используя диск выбора режимов, выделите “Calibration” и нажмите кнопку “ОК”.
- Подождите, пока на экране не появится значение 0.00 (или –0.00).
- Заполните ту же кювету анализируемым раствором (высота раствора примерно 3 см) и поместите в отсек для кюветы до упора. Закройте крышку кюветного отсека.
- Запишите значение поглощения в таблицу.



I. Определение содержания железа в вине

В этой части задачи вы будете использовать 0.000200 М раствор железа(III) и 1 М раствор тиоцианата калия.

Методика

- Приготовьте** растворы в 6 пробирках, смешивая необходимые объемы исходных растворов, как указано в таблице.

Номер пробирки	1	2	3	4	5	6
0.000200 М раствор железа(III)	1.0 мл	2.0 мл	4.0 мл	6.0 мл		
1 М раствор хлорной кислоты	1.0 мл	1.0 мл	1.0 мл	1.0 мл	1.0 мл	1.0 мл
Вино					10.0 мл	10.0 мл
Раствор перекиси водорода					0.5 мл	0.5 мл
Деионизированная вода	9.5 мл	8.5 мл	6.5 мл	4.5 мл		1.0 мл

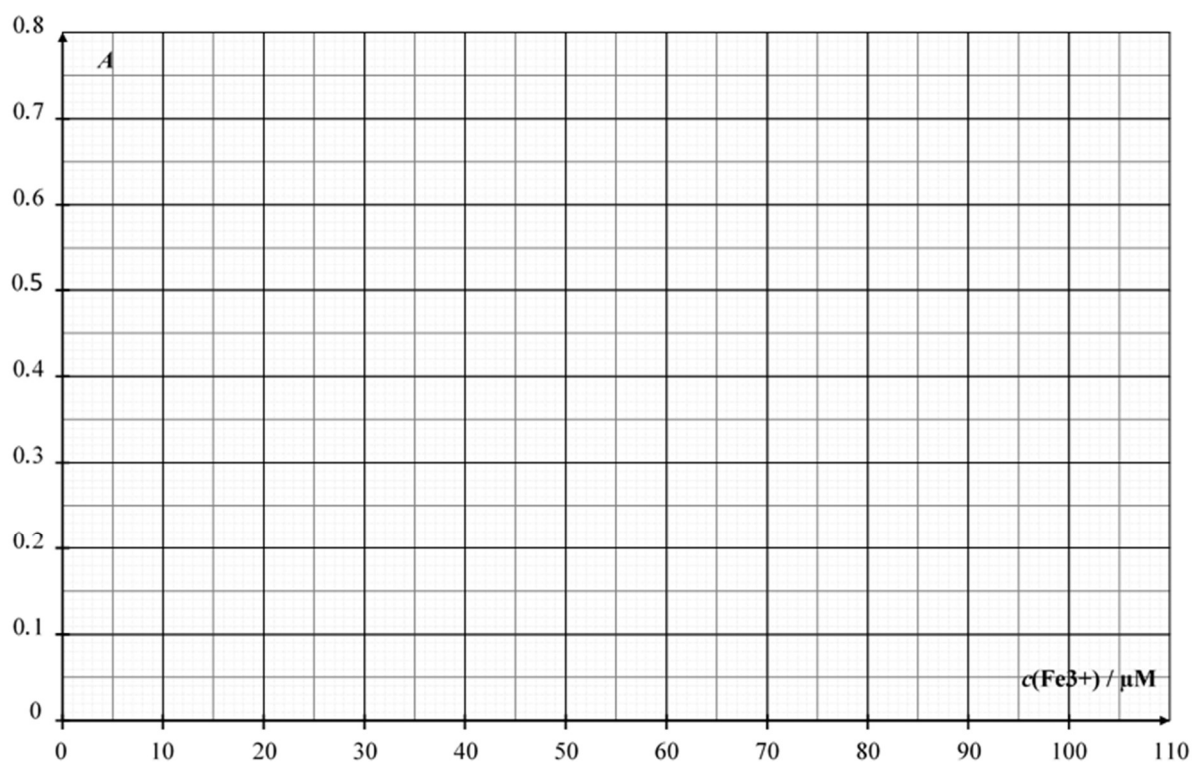
- Закройте** пробирки пробками и тщательно **перемешайте** их содержимое.
- Добавьте** по 1.0 мл 1 М раствора тиоцианата калия в пробирки **1, 2, 3, 4** и **5**. В пробирку **6** раствор тиоцианата калия **не** добавляйте. **Закройте** пробирки пробками и тщательно **перемешайте**.
- Когда все растворы будут готовы, **поднимите** карточку HELP, чтобы лаборант выдал вам колориметр.
- Подготовьте** колориметр, используя инструкции на с. 18. Колориметр должен быть установлен на длину волны 470 нм. Если это не так, установите длину волны самостоятельно. **Используйте** деионизированную воду в качестве раствора сравнения.

6. **Измерьте** значение оптической плотности для раствора в каждой пробирке (от **1** до **6**) на этой длине волны. **Запишите** результаты в таблицу. **Поднимите** карточку HELP, чтобы освободить колориметр.

Номер пробирки	1	2	3	4	5	6
Поглощение (при 470 нм)						
Аналитическая концентрация Fe^{3+} в пробирке, $c(\text{Fe}^{3+}) / \mu\text{M}$	16	32	64	96	X	X
Код колориметра						

Вопросы

1. **Постройте** график зависимости оптической плотности A в пробирках **1 – 4** от аналитической концентрации Fe^{3+} в пробирке.



- Выберите те точки, которые вы будете использовать для построения калибровочной кривой, и запишите их в таблицу.

Номер пробирки	1	2	3	4
Значения оптической плотности, выбранное для построения калибровочной кривой				

2. Используя выбранные вами точки, **проведите** калибровочную прямую на графике выше и **определите** аналитическую концентрацию (в $\mu\text{моль} \times \text{л}^{-1}$) Fe^{3+} в пробирке 5.

$$c(\text{Fe}^{3+})_{\text{ПРОБИРКА 5}} = \underline{\hspace{2cm}} \mu\text{моль} \times \text{л}^{-1}$$

Если вы не смогли определить $c(\text{Fe}^{3+})$, для последнего расчета используйте $c(\text{Fe}^{3+}) = 50 \mu\text{моль} \times \text{л}^{-1}$.

3. **Рассчитайте** массовую концентрацию (в миллиграммах на литр) железа в исследуемом образце белого вина.

$$c_{\text{м}}(\text{железо}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{мг} \times \text{л}^{-1}$$

II. Определение стехиометрического состава комплекса

В этой части вам потребуется 0.00200 М раствор железа(III) и 0.00200 М раствор тиоцианата калия.

Методика

В первой части задачи вы определяли концентрацию железа (III) в вине по интенсивности окраски комплекса железа с тиоцианатом. В части II вам предстоит определить состав комплекса $[\text{Fe}_a(\text{SCN})_b]^{(3a-b)+}$ (координированная вода не показана), где a и b – целые числа не больше трех.

Для этой части вам выданы следующие водные растворы:

- 0.00200 М раствор железа (III) (подкисленный) (80 мл)
- 0.00200 М раствор тиоцианата калия (80 мл)

Вы можете использовать пробирки (с пробками, которые следует мыть и сушить), градуированные пипетки, колориметрическую кювету, колориметр (по запросу) и любое другое оборудование на вашем рабочем месте, которое покажется вам полезным.

1. **Запишите** в первые три строки нижеприведенной таблицы объемы растворов, по которым вы сможете определить стехиометрию комплекса на основе колориметрических измерений. *Вам не обязательно заполнять все колонки.* Рассчитайте мольную долю железа в комплексе в каждой пробирке по следующей формуле:

$$x(\text{Fe}^{3+}) = \frac{V_{\text{Fe(III)}}}{V_{\text{Fe(III)}} + V_{\text{SCN}^-}}$$

№ пробирки	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Объем 0.00200 М раствора железа(III) $V_{\text{Fe(III)}} / \text{мл}$									
Объем 0.00200 М раствора тиоцианата калия $V_{\text{SCN}^-} / \text{мл}$									
Мольная доля железа (III) $x(\text{Fe}^{3+})$									
Оптическая плотность (при 470 нм)									
Код колориметра									

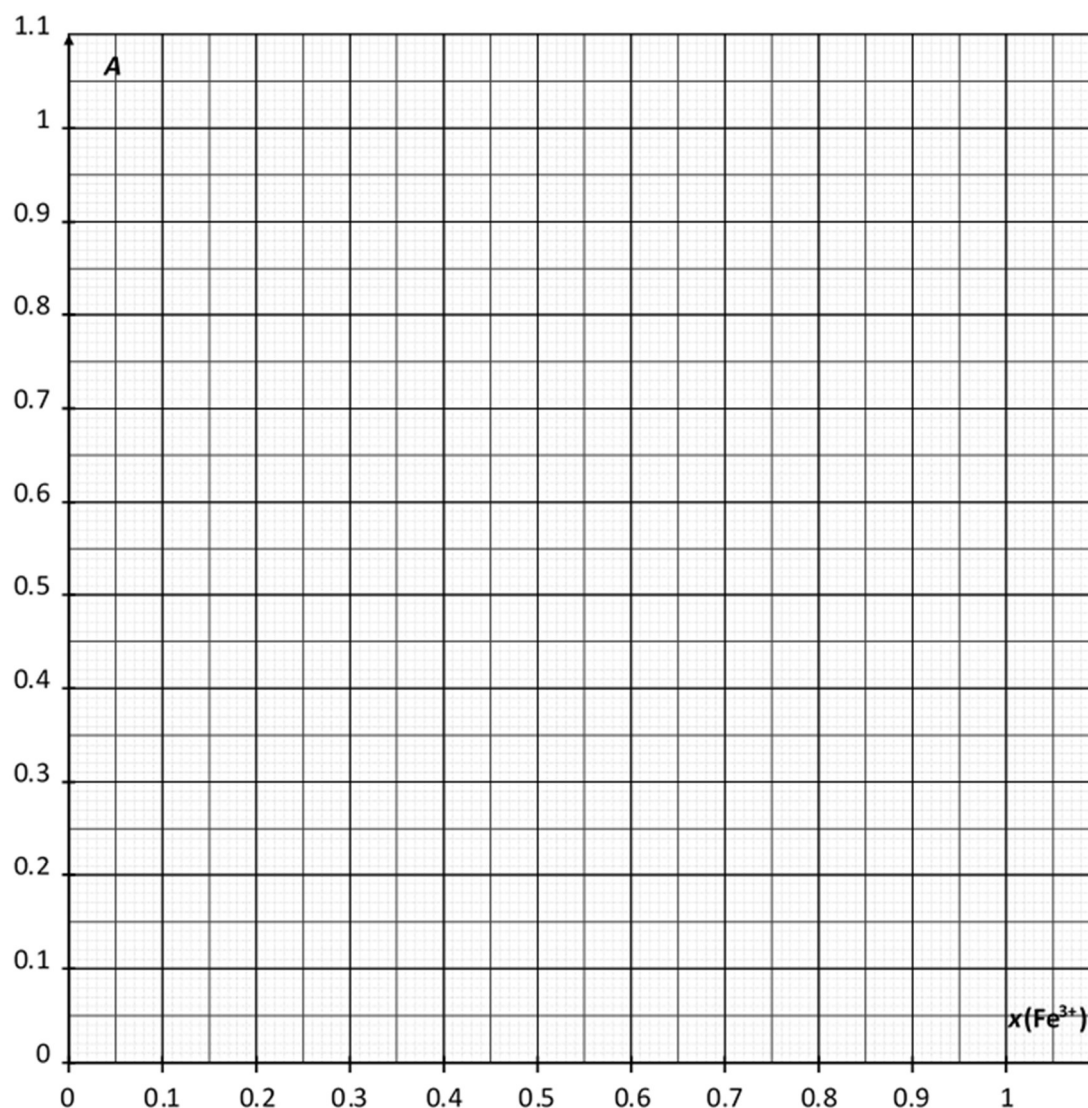
2. **Подготовьте** растворы в пробирках. Когда все растворы готовы, **поднимите** карточку HELP, и лаборант выдаст вам колориметр.

3. **Подготовьте** колориметр, как описано выше (см. стр. 18). **Убедитесь** что установлена длина волны 470 нм. Как раствор сравнения **используйте** деионизированную воду.

4. **Измерьте** оптическую плотность растворов в каждой пробирке на этой длине волны. **Запишите** результаты в таблицу выше.

Вопросы

5. **Постройте** график зависимости оптической плотности A растворов из пробирок от мольной доли железа (III), $x(\text{Fe}^{3+})$.



6. По результатам проведенных вами опытов **определите** стехиометрический состав комплекса $[(\text{Fe})_a(\text{SCN})_b]^{(3a-b)+}$.

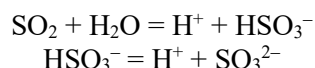
$a =$ _____

$b =$ _____

Задача Р3 13 баллов	Вопрос	Титрование I	Титрование II	Титрование III	Р3.1	Р3.2	Р3.3	Р3.4	Р3.5	Всего
	Очки	10	10	8	4	4	2	2	2	42
Результат										

Задача Р3. Хранение вина

Диоксид серы SO_2 используют в качестве консерванта. При добавлении SO_2 к вину он может реагировать с водой, давая бисульфит-ионы HSO_3^- и протоны H^+ . Бисульфит-ионы могут далее превращаться в сульфит-ионы SO_3^{2-} путем отщепления второго протона.



Эти три различные формы диоксида серы в растворе могут реагировать с такими веществами в вине, как ацетальдегид, красители, сахара и др. с образованием продуктов **P**. Общая концентрация диоксида серы является суммой концентраций её “свободных” форм (SO_2 , HSO_3^- и SO_3^{2-}) и **P**.

Концентрация консерванта нормируется, поскольку сульфиты и диоксид серы могут представлять опасность для некоторых людей. В Европейском союзе максимальная общая концентрация диоксида серы установлена на уровне $100 \text{ мг} \times \text{л}^{-1}$ для красного вина и $150 \text{ мг} \times \text{л}^{-1}$ для белого или розового вина.

Ваша задача определить общую концентрацию диоксида серы в выданном образце белого вина с помощью йодометрического титрования.

Методика

I. Стандартизация раствора тиосульфата натрия

- Вам выдан образец чистого йодата калия KIO_3 массой примерно 100 мг. Точная масса образца указана на этикетке. **Запишите** это значение в приведенную ниже таблицу.
- Приготовьте** 100 мл раствора йодата калия в мерной колбе на 100 мл из всего выданного образца йодата калия и деионизованной воды. Этот раствор будет называться **S**.
- В коническую колбу без шлифа на 100 мл **добавьте**:
 - аликвоту 20 мл раствора **S** с помощью пипетки Мора;
 - 5 мл раствора иодида калия (0.5 М) с помощью мерного цилиндра на 5 мл;
 - 10 мл раствора серной кислоты (2.5 М) с помощью мерного цилиндра на 10 мл.
- Круговыми движениями перемешайте** содержимое колбы, **закройте** ее с помощью пленки Parafilm и **поставьте** в нижний шкаф стола минимум на пять минут.
- Заполните** бюретку выданным раствором тиосульфата натрия с помощью стаканчика. **Оттитруйте** содержимое колбы при постоянном перемешивании. После того, как раствор приобретет бледно-желтую окраску, **добавьте** 10 капель раствора крахмала и **продолжайте титрование** до полного обесцвечивания раствора. **Запишите** объем израсходованного титранта V_1 в таблицу.
- Повторите** титрование (шаги 3-5) необходимое число раз.

Масса йодата калия (перепишите значение с этикетки)	
Номер титрования	V_1 / мл
1	
2	
3	
Принятое Вами значение V_1 / мл	

II. Стандартизация раствора йода

- С помощью пипетки Мора перенесите 25 мл раствора йода, помеченного I_2 , в коническую колбу без шлифа на 100 мл.
- Оттитруйте содержимое колбы раствором тиосульфата натрия. После того, как раствор приобретет бледно-жёлтую окраску, добавьте 10 капель раствора крахмала и продолжайте титрование до полного обесцвечивания раствора. Запишите объем израсходованного титранта V_2 .
- Повторите титрование (шаги 1-2) необходимое число раз.

Номер титрования	V_2 / мл
1	
2	
3	
Принятое Вами значение V_2 / мл	

III. Определение общей концентрации диоксида серы

1. С помощью пипетки Мора перенесите 50 мл вина в коническую колбу без шлифа на 250 мл.
2. С помощью мерного цилиндра на 25 мл добавьте 12 мл раствора гидроксида натрия (1 М). Закройте колбу пленкой Parafilm, круговыми движениями перемешайте содержимое колбы и оставьте стоять как минимум на 20 минут.
3. С помощью мерного цилиндра добавьте 5 мл раствора серной кислоты (2.5 М) и с помощью одноразовой пластиковой пипетки Пастера - примерно 2 мл раствора крахмала.
4. Оттитруйте содержимое колбы раствором ЙОДА ИЗ БЮРЕТКИ до темной окраски, устойчивой в течение 15 секунд. Запишите объем израсходованного титранта V_3 в таблицу.
5. Повторите титрование (шаги 1-4) необходимое число раз.

Номер титрования	V_3 / мл
1	
2	
3	
Принятое Вами значение V_3 / мл	

Вопросы

1. **Запишите** уравнения всех реакций, протекающих при стандартизации раствора тиосульфата натрия.

2. **Рассчитайте** молярную концентрацию тиосульфата натрия в растворе. Молярная масса йодата калия равна $M(\text{KIO}_3) = 214.0 \text{ г} \times \text{моль}^{-1}$.

$c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ моль} \times \text{л}^{-1}$

Если Вы не смогли рассчитать $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$, примите концентрацию равной $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0.0500 \text{ моль} \times \text{л}^{-1}$ для дальнейших вычислений.

3. **Рассчитайте** молярную концентрацию йода в растворе.

$$c(I_2) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ моль} \times \text{л}^{-1}$$

Если Вы не смогли рассчитать $c(I_2)$, примите концентрацию $c(I_2) = 0.00700 \text{ моль} \times \text{л}^{-1}$ для дальнейших вычислений.

4. **Запишите** уравнение реакции, протекающей в растворе между йодом I_2 и диоксидом серы SO_2 , считая, что диоксид серы окисляется в сульфат-ионы SO_4^{2-} .

5. **Рассчитайте** общую массовую концентрацию в мг/л всех форм диоксида серы в вине. Молярная масса диоксида серы $M(SO_2) = 64.1 \text{ г} \times \text{моль}^{-1}$.

$$c_m(SO_2) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ мг} \times \text{л}^{-1}$$

ШТРАФЫ

События №	Подпись участника	Подпись лаборанта
1 (без штрафа)		
2		
3		
4		
5		