



Инструкции

Порядок проведения тура

- В Вашем распоряжении имеется 5 часов для выполнения задач 1, 2 и 3. Задачи можно выполнять в любой последовательности.
- Перед началом работы Вам будет дополнительно предоставлено **15 минут для ознакомления с текстом.**
- **НЕ НАЧИНАЙТЕ** практическую работу, пока не будет дана команда **СТАРТ (START)**.
- По истечении 5 часов будет дана команда **СТОП (STOP)**. Как только Вы услышите эту команду, немедленно прекратите работу. Невыполнение этого требования может привести к дисквалификации и аннулированию Ваших результатов по экспериментальному туру.
- После того, как Вы услышите команду **СТОП**, **оставайтесь на своем рабочем месте**. К Вам подойдет преподаватель и примет у Вас:
 - Текст заданий (этот буклет).
 - Все Ваши листы ответов.
 - Пластинки для ТСХ в пластиковых пакетиках А и В с Вашим кодом (из задачи 1).
 - Пластиковый пакет С с чашкой Петри, содержащий продукт на фильтре (из задачи 1).
- Не покидайте лабораторию без разрешения.



Техника безопасности

- Соблюдение техники безопасности является важнейшим условием работы в лаборатории. Соблюдайте правила безопасности, принятые на Олимпиаде. Находясь в лаборатории, Вы обязаны **ПОСТОЯННО** быть в халате и защитных очках.
- В случае нарушения техники безопасности Вам сделают только одно предупреждение. При повторном нарушении Вы будете выдворены из лаборатории. Вам будет запрещено продолжать работу, и Вы получите нулевую оценку за весь практический тур.
- **Запрещено принимать пищу и пить в лаборатории.**
- В случае происшествия следуйте указаниям преподавателя.

Общая информация по листам заданий и ответов

- **Задания практического тура** состоят из 25 страниц, включая титульный лист.
- **Листы ответов практического тура** включают 7 страниц. Не разъединяйте листы ответов.
- Проверьте свою фамилию и код участника на титульном листе. Впишите свою фамилию и код латинскими буквами в соответствующие поля в верхней части каждого листа ответов.
- Используйте только выданные Вам ручку для заполнения листов ответов, линейку и калькулятор. Выданный Вам карандаш используйте только при выполнении задачи 1. **Не пишите Ваши ответы карандашом, а только ручкой.**
- Ваши ответы, их обоснование и расчеты должны быть записаны только в специально отведенных для этого местах. Никакие прочие записи оцениваться не будут. Используйте обратную сторону листов в качестве черновика.
- Записывайте численные результаты с необходимым числом значащих цифр.
- Листы ответов находятся в выданном Вам конверте. После заполнения листов ответов положите их обратно в конверт. Не заклеивайте конверт.



Общая информация по выполнению эксперимента

- Если Вам требуется повторно использовать посуду для выполнения эксперимента, тщательно вымойте ее в ближайшей раковине.
- Если у Вас возник вопрос или Вам нужно выйти в туалет, обратитесь к преподавателю.
- Оставшиеся в конце эксперимента растворы и твердые вещества перенесите в соответствующие контейнеры, которые находятся под тягой или возле окна. Пластиковый стакан для отходов водных растворов (подписанный «WASTE») находится на каждом столе. Поместите использованные стеклянные капилляры в специальный пластиковый цилиндр с этикеткой, подписанный «USED CAPILLARY».
- Если Вы разлили реактив или разбили посуду, обратитесь к преподавателю. В первый раз любая замена не повлечет штрафа. За каждую последующую замену Вы будете оштрафованы на 1 балл из 40, отведенных на весь практический тур. Повторное заполнение промывалок не повлечет за собой штрафа.
- Для прояснения непонятных моментов в русском тексте по Вашему требованию Вам будет предоставлена официальная английская версия задания и листов ответов.



Периодическая таблица

с относительными атомными массами

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H 1.01																	2 He 4.00
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 24.30											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 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	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 95.96	43 Tc -	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	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 -							

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

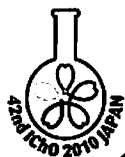


Оборудование

Оборудование	Количество
Для использования в нескольких задачах (на рабочем столе или в коробке 1, подписанной «BOX 1») :	
Стаканчик на 20 мл для взятия малых объемов жидкостей для ополаскивания внутренней части посуды	1
Листки бумаги	3
Маленькая груша для пипетки на 2 мл	1
Маленькая груша для пипетки на 5 мл	1
Штатив для пипеток	1
Пластиковый стакан на 200 мл для отходов (подписан "WASTE")	1
Трёхходовая груша	1
Шпатель	1
Штатив	1
Промывалка на 100 мл	1
Промывалка на 500 мл	1
Для задачи 1 (в коробке 1, на столе или в штативе для пипеток):	
Воронка Бюхнера с резиновым адаптером	1
Лапка с зажимом	1
Коническая колба на 200 мл	1
Коническая колба на 300 мл	1
Вакуумный насос с шлангом и переходником	1
Стеклянные капилляры (в пластиковом цилиндре)	8
Круглый фильтр в чашке Петри	1
Пипетка на 2 мл с делениями	3
Пипетка на 5 мл с делениями	1
Магнитная мешалка	1
Магнитик для перемешивания маленький (10 мм)	1



Магнитик для перемешивания большой (22 мм)	1
Стеклянная мензурка на 10 мл	1
Индикаторная бумага для определения pH (в пластиковом пакете)	3
Пластиковый мерный цилиндр на 10 мл	1
Пластиковый цилиндр для использованных капилляров	1
Колба Бюхнера для фильтрования под вакуумом	1
Пробирка на 10 мл	1
Пробирка на 100 мл	1
Камера для ТСХ с крышкой (подписано "TLC developing chamber")	1
Пластинки для ТСХ (в пластиковом пакете)	4
Пинцет	1
Пластиковые пакеты А и В для сдачи пластинок ТСХ	По 1 для каждой
Пластиковый пакет С для чашки Петри с продуктом на фильтре	1
Для задачи 2 (в коробке 2, подписанной «BOX 2», на столе или в штативе для пипеток):	
Пипетка на 2 мл с делениями	1
Пипетка на 5 мл с делениями	1
Самоклеющиеся этикетки (в пластиковом пакете)	4
Панель подсветки в пластиковом пакете (Не вынимайте панель из пакета даже во время работы!)	1
Градуированная пробирка со шлифом (пробирка Несслера)	5
Штатив для градуированных пробирок со шлифом	1
Мерная колба на 50 мл	2
Пипетка Мора на 5 мл	1
Пипетка Мора на 10 мл	1
Для задачи 3.1 (в коробке 2 или в штативе для пипеток) :	
Бюретка	1
Лапка для бюретки	1



42nd International Chemistry Olympiad
Tokyo, July 19-28, 2010

Chemistry: the key to our future


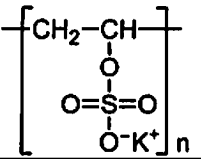
Коническая колба на 100 мл	6
Стеклянная воронка (для заполнения бюретки)	1
Пипетка на 1 мл с делениями	2
Пипетка Мора на 5 мл	1
Пипетка Мора на 20 мл	1
Для задачи 3.2 (в коробке 2):	
Пузырёк на 10 мл (в пластиковом пакете)	10
Пластиковая пипетка Пастера	1
Для общего пользования:	
Перчатки разных размеров (Glove)	
УФ лампа (UV Lamp)	
Салфетки (Cleaning Tissue)	



Реактивы на каждом рабочем месте

Реактив	Количество	В чём находится	R фразы	S фразы
Для использования в нескольких задачах (в коробке 1) :				
0,5 моль л ⁻¹ соляная кислота (подписана «0.5 mol L ⁻¹ HCl»)	50 мл	Пластиковая бутылочка	-	-
Для задачи 1 (в коробке 1):				
Диэтиловый эфир 1,4-дигидро-2,6-диметилпиридин- 3,5-дикарбоновой кислоты (подписан «C ₁₃ H ₁₉ NO ₄ ; 1,4-DHP_powder»)	1 г	пузырёк	36/37/38	26
1,4-DHP для ТСХ (подписан «1,4-DHP_TLC»)	3 мг	пузырёк	36/37/38	26
Этанол (подписан «C ₂ H ₅ OH»)	10 мл	Стеклянная бутылочка	11	7-16
Этилацетат (подписан «CH ₃ COOC ₂ H ₅ »)	25 мл	Стеклянная бутылочка	11-36-66-67	16-26-33
Гептан (подписан «C ₇ H ₁₆ »)	20 мл	Стеклянная бутылочка	11-38-50/53-6 5-67	9-16-29-33- 60-61-62
Иодид калия (подписано "KI")	150 мг	Стеклянная бутылочка	-	-
Метабисульфит натрия (подписан «Sodium metabisulfite; Na ₂ S ₂ O ₅ »)	1 г	Стеклянная бутылочка	22-31-41	26-39-46
Насыщенный раствор гидрокарбоната натрия (подписан «Sat. NaHCO ₃ solution»)	25 мл	Стеклянная бутылочка	-	-
Комплекс мочевины и пероксида водорода (подписан «CH ₄ N ₂ O•H ₂ O ₂ ; UHP»)	1 г	пузырёк	8-34	17-26- 36/37/39-45
Для задачи 2 (в коробке 2):				
Анализируемый раствор (подписан «Sample solution»)	30 мл	Пластиковая бутылочка	-	-



Стандартный раствор 1 $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ (содержащий 2,0 мг железа в 1 л раствора) (подписан «Standard $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ solution 1»)	50 мл	Пластиковая бутылочка	-	-
Стандартный раствор 2 $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ (содержащий 3,0 мг железа в 1 л раствора) (подписан «Standard $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ solution 2»)	50 мл	Пластиковая бутылочка	-	-
Ацетатный буферный раствор (pH 4,6, смесь уксусной кислоты и ацетата натрия в соотношении 1:1 (подписан « $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$ solution»))	50 мл	Пластиковая бутылочка	-	-
0,1 моль л^{-1} раствор гидрофосфата натрия (подписан «0.1 mol L^{-1} Na_2HPO_4 »)	25 мл	Пластиковая бутылочка	-	-
0,2 % водный раствор 2,2'-бипиридила (подписан «0.2 % (w/v) $\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8$ »)	25 мл	Пластиковая бутылочка	-	-
Тиогликолят натрия (подписан «Sodium thioglycolate; $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2\text{S}$ »)	20 мг	пузырёк	22-38	36
Для задачи 3.1 (в коробке 2 или на столе):				
Раствор полисахарида (подписан «Polysaccharide solution»)	50 мл	Пластиковая бутылочка	-	-
Водный раствор поли(диаллилдиметиламмония) хлорида (подписан «PDAC») 	240 мл	Стеклянная бутылка из тёмного стекла	-	-
Водный раствор поли(винил сульфата) калия (концентрация мономерных звеньев 0,0025 моль л^{-1}) (подписан «0.0025 mol L^{-1} PVSK») 	240 мл	Стеклянная бутылка из тёмного стекла	36/37/38	26-36
0,5 моль л^{-1} водный раствор гидроксида натрия (подписан «0.5 mol L^{-1} NaOH»)	50 мл	Пластиковая бутылочка	34	26-37/39-45



42nd International Chemistry Olympiad
Tokyo, July 19-28, 2010

Chemistry: the key to our future

Водный раствор толуидинового голубого ($1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) (подписан $1 \text{ g} \text{ L}^{-1}$ toluidine blue; $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{SCl}$)	6 мл	Капельница	-	-
Для задачи 3.2 (в коробке 2):				
Раствор X-1 (X: A-H)	10 мл	Пластиковая капельница	36/37/38	26-36
Раствор X-2 (X: A-H)	10 мл	Пластиковая капельница		
Раствор X-3 (X: A-H)	10 мл	Пластиковая капельница		
Раствор X-4 (X: A-H)	10 мл	Пластиковая капельница		
Раствор X-5 (X: A-H)	10 мл	Пластиковая капельница		



R-фразы

Number	Special Risks
8	Contact with combustible material may cause fire.
11	Highly flammable
22	Harmful if swallowed
31	Contact with acids liberates toxic gas.
34	Causes burns
36	Irritating to eyes
38	Irritating to skin
41	Risk of serious damage to eyes
65	Harmful: may cause lung damage if swallowed.
66	Repeated exposure may cause skin dryness or cracking.
67	Vapors may cause drowsiness and dizziness.
36/37/38	Irritating to eyes, respiratory system and skin
50/53	Very toxic to aquatic organisms, may cause long term adverse effects in the aquatic environment.



S-фразы

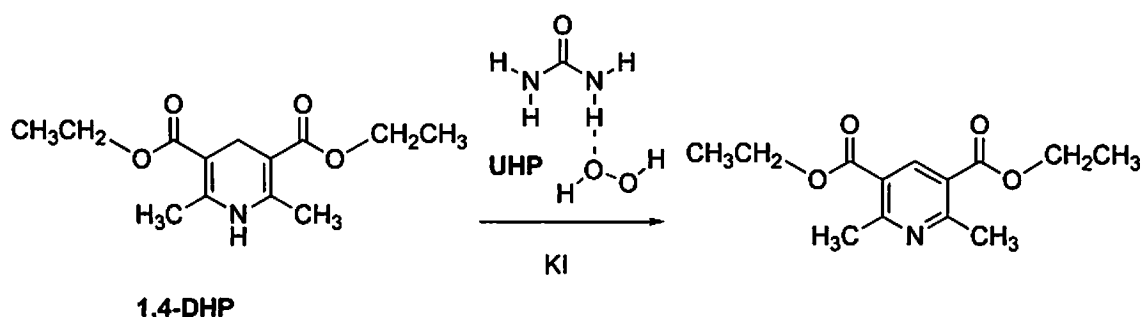
Number	Safety Recommendations
7	Keep container tightly closed.
9	Keep container in a well ventilated place.
16	Keep away from sources of ignition - No Smoking.
17	Keep away from combustible material.
26	In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice.
29	Do not empty into drains.
33	Take precautionary measures against static discharges.
36	Wear suitable protective clothing.
37	Wear suitable gloves.
39	Wear eye/face protection.
45	In case of accident or if you feel unwell, seek medical advice immediately. (Show the label where possible.)
46	If swallowed, seek medical advice immediately and show the container or label.
60	This material and its container must be disposed of as hazardous waste.
61	Avoid release to the environment. Refer to special instructions/ material safety data sheet.
62	If swallowed, do not induce vomiting: seek medical advice immediately and show the container or label
24/25	Avoid contact with skin and eyes.
36/37/39	Wear suitable protective clothing, gloves and eye/face protection.
37/39	Wear suitable gloves and eye/face protection



Задача 1

Реакция эфира Ганча с комплексом мочевины и пероксида водорода

В этой задаче Вы должны синтезировать продукт, образующийся при окислении диэтилового эфира 1,4-дигидро-2,6-диметилпиридино-3,5-дикарбоновой кислоты (1,4-DHP или эфир Ганча) с комплексом мочевины и пероксида водорода (UHP).



Методика

- (1) Поместите большой (22 мм) магнитик в тефлоновой оболочке в пробирку на 100 мл. Используя лапку, установите пробирку на магнитную мешалку. Добавьте последовательно в пробирку 1 г 1,4-DHP (подписан «1,4-DHP_powder»), 150 мг иодида калия и 5 мл этанола с помощью пипетки на 5 мл с делениями.
- (2) Аккуратно всыпьте в пробирку 1 г UHP (обязательно в перчатках!) и включите перемешивание. (Внимание: реакция экзотермическая!)
- (3) Приготовьте элюент для ТСХ. Для этого, используя стеклянную мензурку, смешайте этилацетат и гептан в соотношении 1:2 (по объему). Поместите необходимое количество элюента в камеру для ТСХ (подписана «TLC Developing Chamber»).

Для растворения 1,4-DHP (3 мг), находящегося в пузырьке, подписанном «1,4-DHP_TLC», внесите в этот пузырек около 1 мл этилацетата.

- (4) Проверьте пластинки для ТСХ. Если они повреждены перед использованием, их можно заменить без штрафа (для замены обратитесь к преподавателю).

Нарисуйте карандашом стартовую линию в нижней части пластинки (см. рис. 1.1).

- (5) По мере протекания реакции реакционная смесь становится прозрачной

(примерно через 20 минут). Когда смесь станет прозрачной (при охлаждении смеси может выпадать осадок, но его присутствие не скажется на результатах ТСХ), отберите небольшое количество смеси стеклянным капилляром и нанесите на пластинку для ТСХ два пятна: в центре и справа. Также нанесите на пластинку в центре и слева нужное количество раствора 1,4-DHP, полученного в пункте (3). На пластинке для ТСХ у Вас должно получиться три пятна, при этом пятно в центре должно содержать и реакционную смесь, и 1,4-DHP (см. рис. 1.1). Поместите пластинку в камеру для ТСХ, заполненную элюентом, и проведите хроматографию (см. рис. 1.1 и 1.2). По окончании хроматографии отметьте карандашом линию фронта растворителя. Поднесите пластинку к УФ-лампе (254 нм) и четко обведите карандашом пятна, проявившиеся при облучении. Определите степень протекания реакции по полученной хроматограмме. Если в реакционной смеси имеется значительное количество 1,4-DHP, продолжайте проведение реакции и повторите ТСХ-анализ через 10 минут. [Учтите, что в пункте (8) Вам также предстоит выполнить ТСХ]. Поместите пластинку с последней из выполненных хроматограмм в пластиковый пакет, подписанный «А».



Рис. 1.1. Пятна на ТСХ до проведения хроматографии;
X – 1,4-DHP, Y – реакционная смесь.

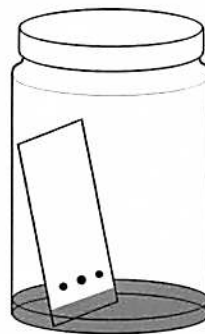


Рис. 1.2 Пластинка для ТСХ в камере для ТСХ.

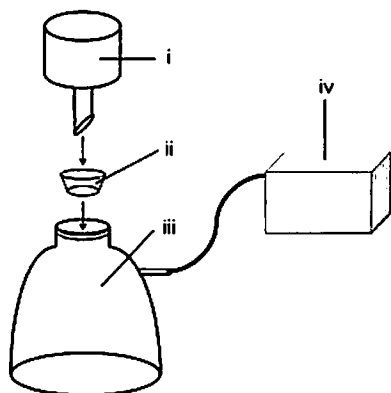


Рис. 1.3. Установка для фильтрования: i - воронка Бюхнера; ii - резиновый адаптер; iii - колба Бунзена; iv - вакуумный насос.

- (6) Соберите установку для фильтрования под вакуумом (см. рис. 1.3). Присоедините колбу Бунзена к вакуумному насосу. Сверху к колбе присоедините воронку Бюхнера с резиновым адаптером. Извлеките из чашки Петри круглый фильтр и поместите его в воронку.
- (7) К реакционной смеси добавьте 5 мл воды, используя пластиковый цилиндр на 10 мл. Добавьте 1 г метабисульфита натрия, перенесите содержимое пробирки (вместе с магнитиком) в коническую колбу на 200 мл. Для перенесения остатков реакционной смеси ополосните пробирку 30 мл воды. Поставьте колбу на магнитную мешалку и продолжайте перемешивание. Используя пипетку на 2 мл с делениями, добавляйте маленькими порциями раствор гидрокарбоната натрия до тех пор, пока pH водной фазы не станет чуть больше 7 (используйте индикаторную бумагу). Полученный осадок отфильтруйте на воронке Бюхнера под вакуумом и промойте небольшим количеством воды. Просушите продукт, прокачивая воздух в течение 1 мин.
- (8) Перенесите фильтрат из колбы Бунзена в коническую колбу на 300 мл. Используя пипетку на 2 мл с делениями, отберите из конической колбы 2 мл фильтрата и перенесите его в пробирку на 10 мл. Поместите в пробирку маленький магнитик и надежно зафиксируйте пробирку при помощи лапки. Добавьте 1 мл этилацетата, используя пипетку на 2 мл с делениями, и интенсивно перемешайте на магнитной мешалке в течение 30 с. Прекратите перемешивание и дождитесь расслоения смеси. Проанализируйте верхний слой с помощью ТСХ, чтобы убедиться в отсутствии продукта в нем и, соответственно, в фильтрате. Наносите точки так же, как описано в пункте 5. Отметьте на пластинке линию фронта растворителя и пятна, если они проявятся. Поместите пластинку в пластиковый пакет «В». Если



по результатам ТСХ Вы обнаружите продукт в фильтрате, добавьте к фильтрату новую порцию насыщенного раствора гидрокарбоната натрия.

(9) Если после добавления новой порции раствора гидрокарбоната натрия выпадет осадок, отфильтруйте его и промойте водой на том же фильтре. Если осадок не выпадет, пропустите этот пункт.

(10) Прокачайте воздух через осадок на фильтре в течение 10 минут, чтобы высушить продукт. Поместите продукт на фильтре в пластиковую чашку Петри. Закройте ее крышкой, на которой обозначен Ваш шифр. Не помещайте в чашку Петри магнетик. Поместите закрытую чашку Петри с продуктом на фильтре в пакет, подписанный «С».

a) Зарисуйте в листе ответов пластинку для ТСХ, которую Вы решили поместить в пакет «А».

b) Для пятен, обнаруженных на пластинке для ТСХ, которую Вы решили поместить в пакет «А», определите и запишите значения R_f (с точностью до сотых).

c) Изобразите структурную формулу органического катиона, присутствующего в растворе до добавления гидрокарбоната натрия.

d) В какое(ие) вещество(а) превращается УНР в этой реакции? Запишите молекулярную(ые) формулу(ы) этого(их) продукта(ов).

e) По окончании тура сдайте преподавателю:

i) Пакет «А» с пластинкой для ТСХ;

ii) Пакет «В» с пластинкой для ТСХ;

iii) Пакет «С» с закрытой чашкой Петри, в которой находится продукт на фильтре.



Задача 2

Определение Fe(II) и Fe(III) методом визуальной колориметрии

В этой задаче Вам необходимо определить концентрации Fe(II) и Fe(III) в выданном растворе. Для этого используется метод визуальной колориметрии, включающий проведение реакции между Fe(II) и 2,2'-бипиридилом (bpy) с образованием ярко-красного комплекса $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$.

Для количественного определения концентрации комплекса $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ методом визуальной колориметрии используются градуированные пробирки со шлифом (пробирки Несслера). Методика позволяет определять концентрацию комплекса с погрешностью менее $\pm 5\%$. При проведении эксперимента используется пара градуированных пробирок со шлифом, в одной из которых находится раствор сравнения, а в другой – анализируемый раствор. Интенсивность окраски этих двух растворов уравнивают путем изменения высоты столбика жидкости в пробирках.

Когда растворы имеют одинаковую интенсивность окраски, концентрация анализируемого раствора может быть найдена из концентрации раствора сравнения и высот столбиков жидкости обоих растворов. При расчетах используется закон Бугера-Ламберта-Беера:

$$A = \varepsilon cl$$

где A – поглощение, c – концентрация, l – длина оптического пути, а ε – молярный коэффициент поглощения. Сначала Вы проведете опыты А и В для освоения методики, а затем, в опытах С и D, определите концентрации Fe(II) и Fe(III).

Методика

- (1) Используя соответствующие пипетки, в мерную колбу объемом 50 мл последовательно внесите 5 мл раствора ацетатного буфера, 5 мл раствора гидрофосфата натрия (для маскировки Fe(III)), 5 мл раствора 2,2'-бипиридила и 10,00 мл исследуемого раствора (подписан «**Sample solution**»). Доведите водой объем полученного раствора до 50 мл. Затем закройте колбу пробкой и тщательно перемешайте раствор. Для полного развития окраски оставьте колбу не менее, чем на 20 мин. Наклейте на колбу этикетку и подпишите ее «Образец 1».
- (2) В мерную колбу объемом 50 мл последовательно внесите 5 мл раствора ацетатного буфера, 5 мл раствора 2,2'-бипиридила и 5,00 мл исследуемого

раствора (подписан «**Sample solution**»). Затем добавьте 20 мг порошкообразного тиогликолята натрия (находится в избытке, подписан «**Sodium thioglycolate; C₂H₃NaO₂S**») для восстановления Fe(III) до Fe(II). Доведите водой объем полученного раствора до метки, закройте колбу пробкой и тщательно перемешайте раствор. Оставьте колбу не менее, чем на **20 мин.** Наклейте на колбу этикетку и подпишите ее «**Образец 2**».

(3) Выполните **опыты A-D** в соответствии с инструкцией, представленной ниже.

Инструкция по проведению измерений методом визуальной колориметрии

Поставьте штатив для градуированных пробирок со шлифами на светодиодную панель подсветки и включите ее. Не извлекайте панель подсветки из пакета. Установите две градуированные пробирки со шлифами в этот штатив. (см. рис. 2.1). Залейте раствор “**standard Fe(bpy)₃²⁺ solution 1**” в одну пробирку. Рекомендуемая высота столбика жидкости составляет 70 – 90 мм. На шкале, нанесенной на стенку пробирки, показана высота столбика жидкости в мм. Используйте данный раствор в качестве раствора сравнения в **опытах A – D**. Залейте анализируемый раствор в другую пробирку. Для сравнения интенсивности окраски растворов смотрите через них на панель подсветки сверху вниз (см. рис. 2.1).

Добавляя или удаляя с помощью пипетки с делениями анализируемый раствор, подберите высоту столбика жидкости таким образом, чтобы интенсивность окраски в двух пробирках стала одинаковой. Погрешность определения высоты столбика жидкости не должна превышать 1 мм.

Обратите внимание на то, что в некотором диапазоне высот столбиков

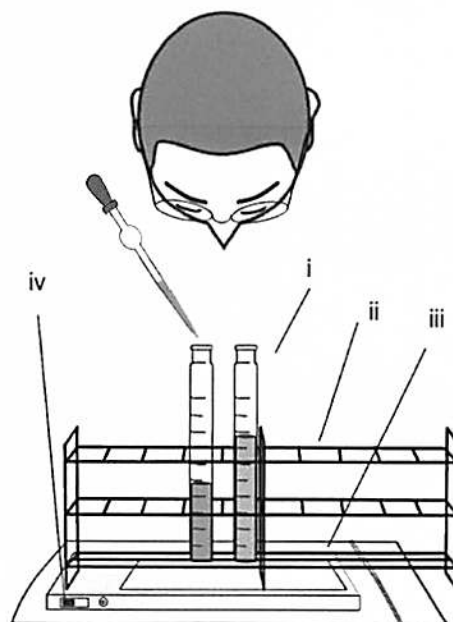


Рис. 2.1. Измерение методом визуальной колориметрии: i - градуированная пробирка со шлифом; ii - штатив для градуированных пробирок со шлифом; iii - панель подсветки в пакете; iv - выключатель.



жидкости интенсивность окраски может казаться человеческому глазу неизменной. Высоту столбика жидкости исследуемого раствора h следует определять с учетом существования такого диапазона. Одним из возможных способов нахождения истинного значения h является усреднение значений нижней и верхней границ этого диапазона.

Опыт А: Выполните измерения, используя раствор "standard $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ solution 1" и как раствор сравнения, и как исследуемый раствор. Залейте раствор сравнения в градуированную пробирку со шлифом, затем добавляйте анализируемый раствор в другую градуированную пробирку со шлифом до тех пор, пока интенсивность окраски растворов в обеих пробирках не станет одинаковой. (Учтите, что при совпадении интенсивности окраски растворов в обеих пробирках, высоты столбиков жидкости будут совершенно одинаковы ТОЛЬКО В ИДЕАЛЬНОМ СЛУЧАЕ). Затем добавляйте анализируемый раствор до тех пор, пока вы не уловите отличие в интенсивности окраски растворов. В листе ответов запишите минимальное и максимальное значения h , при которых интенсивность окраски кажется Вам одинаковой.

a) Внесите результаты опыта А в лист ответов.

Опыт В: Выполните измерения, используя "standard $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ solution 2" в качестве анализируемого раствора, а "standard $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ solution 1" в качестве раствора сравнения.

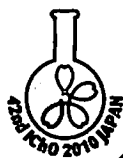
b) Внесите результаты опыта В в лист ответов.

Опыт С: Выполните измерения для образца 1.

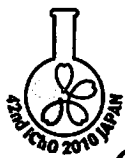
c) Внесите результаты опыта С в лист ответов.

Опыт D: Выполните измерения для образца 2.

d) Внесите результаты опыта D в лист ответов.



- e) Запишите формулу для расчета концентрации c анализируемого раствора из концентрации c' раствора сравнения и высот столбиков жидкости исследуемого раствора h и стандартного раствора h' .
- f) Вычислите концентрации Fe(II) и Fe(III) в первоначальном анализируемом растворе (подписан «**Sample solution**») в мг л^{-1} и запишите результат в лист ответов.



Задача 3

Полимеры в анализе

В первой части этой задачи Вы должны выполнить анализ полисахарида, используя полимер-полимерные взаимодействия.

Во второй части это взаимодействие будет использовано для идентификации зашифрованных полимеров.

3.1 Анализ полисахарида коллоидным титрованием

Вам выдан раствор полисахарида, который содержит сульфонатные ($-\text{SO}_3^-$) и карбоксилатные ($-\text{COO}^-$) группы. Вам необходимо определить концентрации этих двух функциональных групп коллоидным титрованием в щелочной и кислой средах. Метод основан на разной способности этих двух функциональных групп к протонированию. Для анализа используется методика обратного титрования.

Если кислотные группы полисахарида ионизированы, он представляет собой полианион. При добавлении к нему поликатиона, поли(диаллилдиметиламмония) хлорида (обозначен **PDAC**) образуется полиионный комплекс. Раствор **PDAC** сначала стандартизируют по раствору калиевой соли поливинилсульфата (обозначен **PVSK**). В конечной точке коллоидного титрования количества анионных и катионных групп равны.

Методика

- (1) В коническую колбу на 100 мл перенесите пипеткой точно 20 мл раствора **PDAC**. Добавьте в эту коническую колбу две капли толуидинового голубого (обозначен «**Toluidine blue**»). Титруйте полученный синеватый раствор стандартным раствором поливинилсульфата (обозначен **PVSK**) с концентрацией мономерных звеньев $0,0025 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. По мере приближения к конечной точке титрования раствор мутнеет. Конечная точка титрования определяется по появлению пурпурной окраски раствора, которая не исчезает на протяжении 15-20 с. Выполните титрование необходимое число раз.



1a) Запишите с точностью 0,05 мл объем раствора (в мл) **PVSK**, который был Вами использован для стандартизации полимера **PDAC**.

(2) В другую коническую колбу перенесите пипетками Мора точно 5 мл раствора полисахарида и точно 20 мл раствора **PDAC**. Добавьте в колбу 0,4 мл 0,5 моль·л⁻¹ раствора NaOH и две капли индикатора толуидинового голубого (обозначен «toluidine blue»). Оттитруйте этот раствор, стандартным раствором **PVSK** по вышеуказанной методике. Выполните титрование необходимое число раз.

Агрегация, приводящая к помутнению, может протекать по-разному в зависимости от pH раствора.

1b) Запишите с точностью 0,05 мл объем (в мл) раствора **PVSK**, затраченного для титрования в щелочной среде.

1c) Поставьте галочку(ки) в листе ответов у кислотной(ых) группы(-п), которая(-ые) ионизированная(-ые) в щелочной среде.

(3) Повторите процедуру из пункта (2), добавляя вместо раствора щелочи 0,5 мл 0,5 моль·л⁻¹ раствора соляной кислоты.

1d) Запишите с точностью 0,05 мл объем (в мл) раствора **PVSK**, затраченного для титрования в кислой среде.

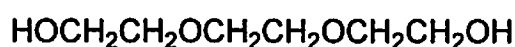
1e) Поставьте галочку(ки) в листе ответов у кислотной(ых) группы(-п), которая(-ые) ионизированная(-ые) в кислой среде.

1f) Рассчитайте концентрации групп $-\text{SO}_3^-$ (или $-\text{SO}_3\text{H}$) и $-\text{COO}^-$ (или $-\text{COOH}$) (в моль·л⁻¹) в растворе полисахарида.

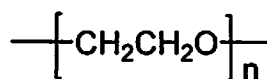


3.2 Идентификация веществ

Вам выданы пять растворов (X-1~5, «X» - это код ваших образцов, обозначен одной из латинских букв от А до Н), каждый раствор содержит одно из веществ представленных ниже (все эти вещества использованы в задаче). Концентрация растворов равна 0,05 моль·л⁻¹ (для полимеров это концентрация мономерных звеньев). Вы должны идентифицировать все вещества, используя нижеприведенные процедуры.

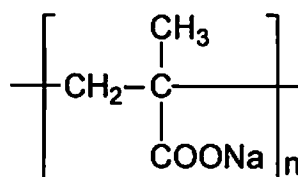


(TEG)



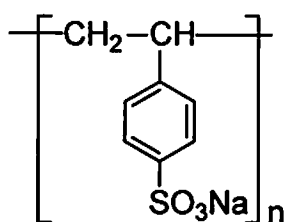
(PEO)

MW = 100000



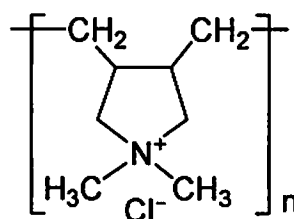
(PMANa)

MW = 9500



(PSSNa)

MW = 70000



(PDAC)

MW = 200000-350000

[Аббревиатуры: TEG - триэтиленгликоль; PEO – полиэтиленоксид;
PMANa – полиметакрилат натрия; PSSNa – поли-4-стиролсульфонат натрия;
PDAC – поли(диаллилдиметиламмония) хлорид; MW – молекулярная масса
полимера]



Полезная информация

- 1) Помутнение, вызванное агрегацией, наблюдается при смешении растворов двух взаимодействующих между собой полимеров. Используйте это явление для идентификации полимеров.
- 2) 1 мл раствора в пузырьке имеет высоту приблизительно 5 мм. Помните, что у Вас есть только 10 мл каждого раствора.

Методика

- (1) Парно смешайте в стеклянных пузырьках примерно равные объемы растворов.
- (2) Для идентификации можно подкислить полученные смеси. Для этого добавляйте десять капель соляной кислоты ($0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) пипеткой Пастера.

Идентифицируйте вещество в каждом растворе, основываясь на своих экспериментальных результатах.

Для каждого раствора впишите код образца (латинскую букву от А до Н).

Поставьте галочки в соответствии с результатами Ваших опытов.