

# 40. Starptautiskā Ķīmijas olimpiāde

## TEORIJA

**17. jūlijs 2008.**  
**Budapešta, Ungārija**

# Norādījumi

- Uz visām lapām jāuzraksta sava uzvārds un kods.
- Uzdevumu risināšanai dotas piecas stundas. Darbu var uzsākt tikai pēc komandas „START”.
- Jālieto tikai izsniegtā pildspalva un kalkulators.
- Visi rezultāti jāieraksta atbilžu lapu atbilstošajās vietās. Citur rakstīto nevērtēs. Piezīmēm jāizmanto lapu otrā puse.
- Atbilstošajās vietās, kur tas nepieciešams, jāparāda aprēķini. Ja sarežģītu aprēķinu gadījumos būs norādīta tikai pareiza atbilde bez aprēķiniem, tad nesaņems punktus.
- Darbu beidzot, visas lapas jāieliek iedotajā aploksnē. To neaizlīmē.
- Darbs nekavējoties jābeidz pēc „STOP” komandas. Aizkavēšanās par 3 minūtēm, novēdīs pie darba anulēšanas.
- Neatstāt darba vietu pirms nav saņemta atlauja to darīt.
- Darbam ir 26 lapas.
- Ir pieejama darba oficiālā angļu valodas versija, ja tā ir nepieciešama precizēšanai.

# KONSTANTES UN FORMULAS

Avogadro skaitlis:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Ideālās gāzes vienādojums:	$pV = nRT$
Universālā gāzu konstante:	$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	Gibsa energija:	$G = H - TS$
Faradeja konstante:	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$	
Planka konstanate:	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$	Nernsta vienādojums:	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$
Gaismas ātrums:	$c = 3.000 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	Fotona energija:	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Nulle Celsija skalā:	273.15 K	Lamberta-Bēra likums:	$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon cl$

Līdzsvara konstantes aprēķinos visas koncentrācijas attiecas uz standartkoncentrāciju 1mol/dm<sup>3</sup>. Visas gāzes jāpienem par ideālām.

## Periodiskā tabula ar relatīvajām atommasām

1													18							
1 H 1.008	2 Li 6.94	3 Be 9.01	11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
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 -

**Uzvārds:**

**Kods: LAT-**

## **1. Uzdevums**      **6% no kopējā punktu skaita**

1a	1b	1c	1d	1.uzd.
4	2	8	8	22

Uzraksts uz pudeles, kurā bija atšķaidīts skābes šķīdums, bija bojāts. Varēja izlasīt tikai koncentrāciju. Tuvumā bija pH metrs, ātrs mēriņums parādīja, ka ūdeņraža jonu koncentrācija ir vienāda ar uz pudeles norādīto lielumu.

- a) Jāuzraksta četru tādu skābju formulas, kuru šķīdumi varētu būt puodelē, ja zināms, ka to pH mainās par vienu vienību pēc desmitkārtīgas atšķaidīšanas.

--	--	--	--

- b) Vai ir iespējams, ka atšķaidītais šķīdums satur sērskābi?

Sērskābe:  $pK_{a2} = 1.99$

Jā  Nē

Ja atbilde ir „Jā”, tad jāaprēķina pH, vai vismaz jāparedz tas. Jāparāda aprēķinu gaita.

pH:

c) Vai ir iespējams, ka atšķaidītais šķīdums satur etiķskābi?

Etiķskābe:  $pK_a = 4.76$

Jā  Nē

Ja atbilde ir „Jā”, tad jāaprēķina pH, vai vismaz jāparedz tas. Jāparāda aprēķinu gaita.

pH:

- d) Vai ir iespējams, ka šķīdums satur EDTA (etilēndiamīntetraetikskābi)? Var izmantot piemērotus tuvinājumus.

EDTA:  $pK_{a1} = 1.70$ ,  $pK_{a2} = 2.60$ ,  $pK_{a3} = 6.30$ ,  $pK_{a4} = 10.60$

Jā     Nē

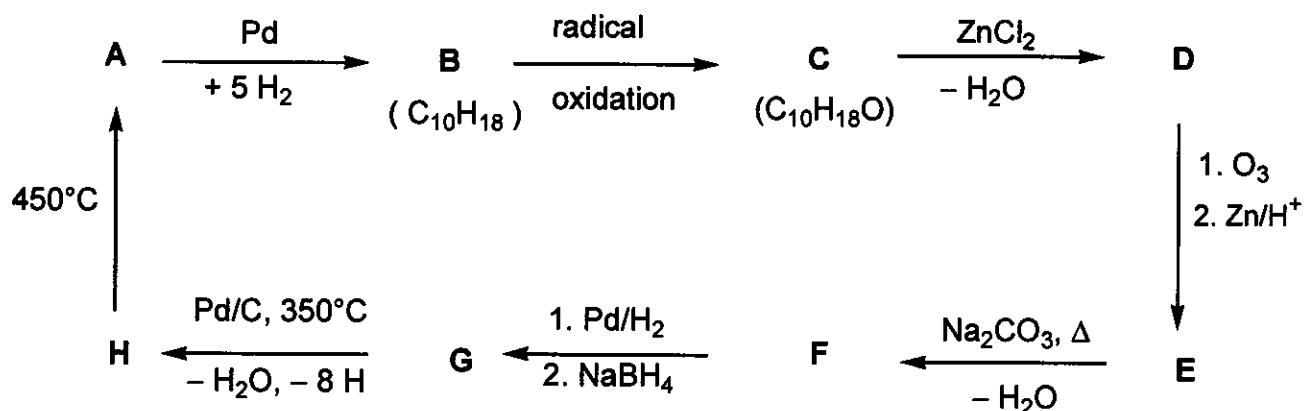
Ja atbilde ir "Jā", jāaprēķina koncentrācija.

$C_{EDTA}$ :

**2. Uzdevums****7% no kopējā puktu skaita**

2. uzd.
18

Jānosaka struktūras vielām A-H (stereoķīmija nav nepieciešama), baļstoties uz informāciju, kas atrodas reakcijas shēmā:



Piezīmes:

- A ir plaši pazīstams aromātiskais oglūdeņradis.
- Vielas C heksāna šķīdums reaģē ar nātriju (novēro gāzes izdalīšanos), bet C nereāģē ar hrōmskābi.
- $^{13}\text{C}$  KMR spektroskopija uzrāda, ka vielas D and E satur tikai divu veidu  $\text{CH}_2$  grupas.
- Ja E šķīdumu silda ar nātrija karbonātu, sākumā izveidojās nestabils starpsavienojums, kas dehidratējoties veido F.

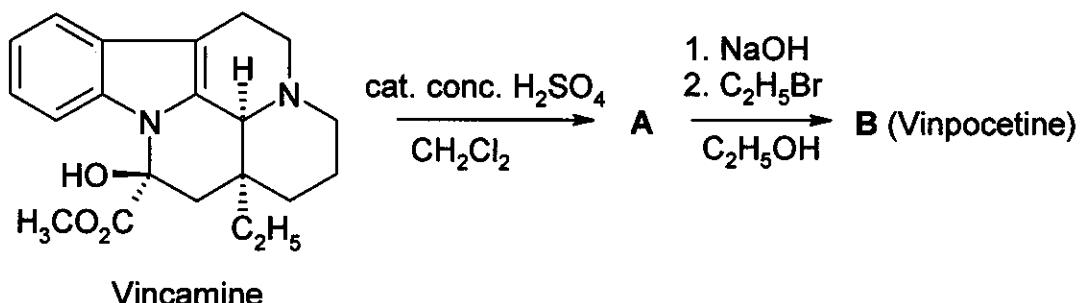
A	B	C	D
H	G	F	E

### 3. Uzdevums

6% no kopējā punktu skaita

3a	3b	3c	3. uzd.
4	8	2	14

Vinpoketīns (Cavinton®, Calan®) ir viens no labāk pārdotajiem medicīniskiem preparātiem, kas ir izstrādāti Ungārijā. Tā iegūšana balstās uz dabisku prekursoru (+)-vinkamīnu ( $C_{21}H_{26}N_2O_3$ ), ko izolē no vīnogulāja *vinca minor*. (+)-Vinkamīna transformācija par vinpoketīnu notiek divās stadijās, kā attēlots zemāk.



Visi savienojumi (A - F) ir enantiomēriski tīras vielas.

- Vielas A elementsastāvs ir: C 74.97%, H 7.19%, N 8.33%, O 9.55%.
- Savienojumam B ir 3 citi stereoisomēri.

a) Jāpiedāvā struktūras starpsavienojumam A un vinpoketīnam (B).

<b>A</b>	<b>B</b>

Medikamentu metabolismma pētījumi sastāda svarīgu daju medicīniskā preparāta dokumentācijā. Šim preparātam ir četri galvenie metabolīti, katrs no tiem veidojas no vinpoketīna (B): C un D veidojas hidrolīzes vai hidratēšanas reakcijās, bet E un F ir oksidēšanās produkti.

Piezīme:

- Metabolītu skābums samazinās rindā C >> E >> D. F nesatur skābu ūdeņradi.
- C un E, katram ir 3 citi stereoizomēri, bet D un F katram ir 7 citi stereoizomēri.
- F ir pentaciklisks cviterjons un tam ir tāds pats elementsastāvs kā E:  
C 72.11%, H 7.15%, N 7.64%, O 13.10%.
- E iegūšanas reakcijai no B ir elektrofīls raksturs.
- D veidošanās no B ir gan reģio-, gan stereoselektīva.

b) Jāuzraksta viena *iespējama* struktūra katram no C, D, E un F metabolītiem!

C	D
E	F

c) Jāuzzīmē rezonances struktūra savienojumam B, kas izskaidro vielas D reģioselektīvo veidošanos un izslēdz alternatīvu reģioizomēru.

## 4. Uzdevums

6% no kopējā punktu skaita

4a	4b	4c	4d	4e	4. uzd.
6	2	6	8	6	28

Oksirānu (epoksīdu) pamattransformācijas veids ir cikla atvēršanās. To var izdarīt dažādos veidos.

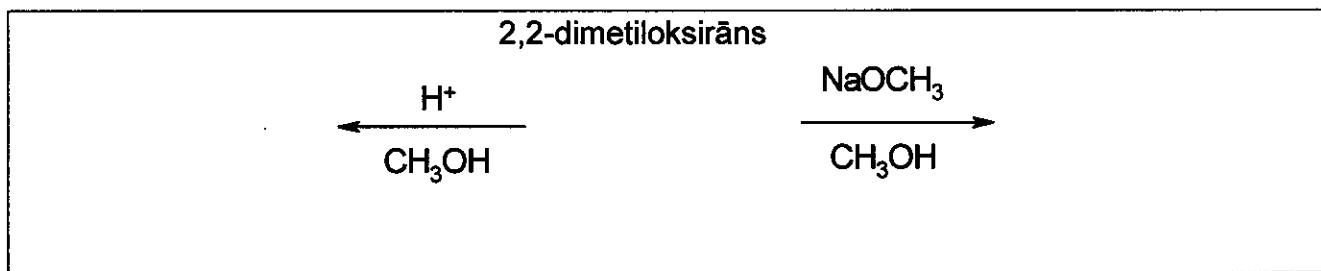
Skābās katalīzes apstākļos reakcija noris ar katjoniem (karbkatjoniem) līdzīgu savienojumu starpniecību. Aizvietotu oksirānu gadījumā, cikla atvēršanās virziens (vienas jeb otras C–O saites šķelšana), ir atkarīgs no starpsavienojuma karbkatjona stabilitātes. Jo stabilāks ir karbkatjons, jo lielāka ir tā veidošanas varbūtība. Taču, atvērts karbkatjons (ar planāru strukturu) veidojas tikai tad, ja tas ir trešējais, benzil vai alilkarbkatjons.

Bāziskās katalīzes apstākļos, pārsvarā notiek mazāk stēriski traucētas C–O saites šķelšana.

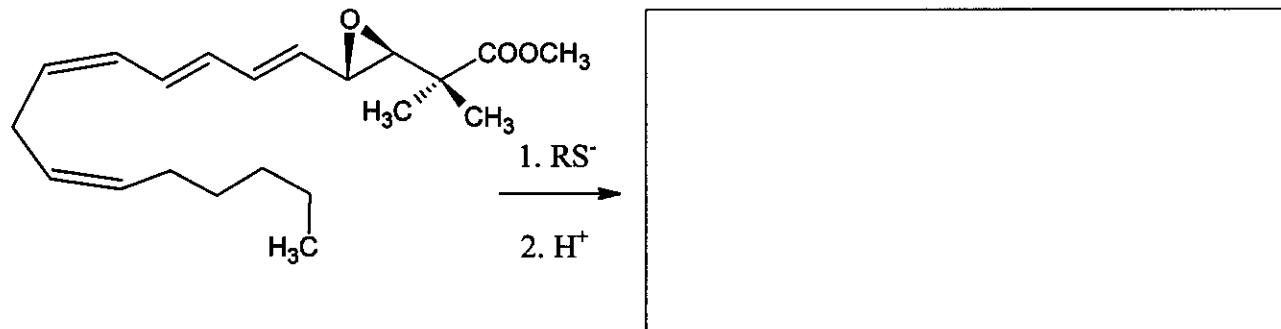
Stereokīmija jāievēro visā uzdevumā.

Nepieciešamības gadījumā, lai attēlotu stereokīmiju, jāizmanto tikai  
 — saišu simbolus un neko citu.

- a) Jāuzzīmē struktūra izejvielai un pamatproduktiem, ja 2,2-dimetil-oksirāns (1,2-epoki-2-metilpropāns) reagē ar metanolu zemā temperatūrā ar sekojošiem katalizatoriem:  
 (i) sērskābe  
 (ii)  $\text{NaOCH}_3$ .



- b) Jāuzzīmē struktūra pamatproduktam, ja ar tiolātu ( $\text{RS}^-$ ) tiek atvērts epoksīda cikls zemāk parādītā leikotriēna struktūrā.



Dažādi poraini skābie alumosilikāti arī var tikt izmantoti par katalizatoriem alkiloksirānu transformācijās. Līdz ar cikla atvēršanu, cikliska dimerizēšanās ir pamatpārvērtības

# Uzvārds:

Kods: LAT-

virziens, kura rezultātā galvenokārt veidojas 1,4-dioksānu atvasinājumi (sešlocekļu piesātināti cikli ar diviem skābekļa atomiem 1. un 4. stāvoklī).

- c) Jāuzzīmē struktūru(as) visvarbūtīgākajam 1,4-dioksāna atvasinājumam(iem), ja par izejvielu izmanto (S)-2-metiloksirānu ((S)-1,2-epoksipropānu). Jāparāda arī izejvielas struktūra.

(S)-2-metiloksirāns produkts

- d) Jāuzzīmē struktūru(as) aizvietotam(iem) 1,4-dioksānam(iem), ja par izejvielu izmanto (R)-1,2-epoksi-2-metilbutānu ((R)-2-etyl-2-metiloksirānu). Jāparāda arī izejvielas struktūra.

(R)-1,2-epoksi-2-metilbutāns:

- e) Uzzīmē struktūru(as) aizvietotam(iem) 1,4-dioksānam(iem), ja šo reakciju veic ar racemisko 1,2-epoksi-2-metilbutānu (2-etyl-2-metiloksirānu).

## 5. Uzdevums

7% no kopējā punktu skaita

5a	5b	5.uzd
67	33	100

A un B ir baltas kristāliskas vielas. Abas labi šķīst ūdenī un tās var karsēt līdz  $200^{\circ}\text{C}$ , nemainot sastāvu, bet abas sadalās augstākā temperatūrā. Ja pie ūdens šķīduma, kas satur 20,00 g A (vide vāji bāziska pH  $\approx 8.5\text{-}9$ ) pielej šķīdumu, kas satur 11,52 g B (vide vāji skāba pH  $\approx 4.5\text{-}5$ ), tad veidojas baltas nogulsnes C, kuru masa pēc filtrēšanas, mazgāšanas un žāvēšanas ir 20,35 g. Filtrāts būtībā ir neitrāls un, reaģējot ar paskābinātu KI šķīdumu, veido brūnu krāsojumu. Ja filtrātu vārot ietvaicē, neparādās atlikums.

Karsējot vielu A bez gaisa piekļuves, iegūst baltu kristālisku vielu D. Eksotermiskā reakcijā ar ūdeni D veido bezkrāsainu šķīdumu. Ja to uzglabā vajējā traukā, tad lēni nogulsnējas balta kristāliska viela E un veidojas dzidrs ūdens. Ilgstoši uzglabājot gaisā istabas temperatūrā, kristāliskā viela D arī pārvēršas par E. Karsējot D  $500^{\circ}\text{C}$  gaisā, veidojas cīta balta viela F, kas vāji šķīst ūdenī un tās masa ir tikai 85.8% no E, ko iegūtu no tāda paša daudzuma D. Viela F, reaģējot ar paskābinātu KI šķīdumu, veido brūnu krāsojumu.

E var pārvērst par D, bet nepieciešamā karsēšanas temperatūra ir  $1400^{\circ}\text{C}$ . Vielu B un D reakcijā ūdens vidē veidojas C nogulsnes un izdalās raksturīga smarža.

- a) Jāuzraksta formulas vielām A - F

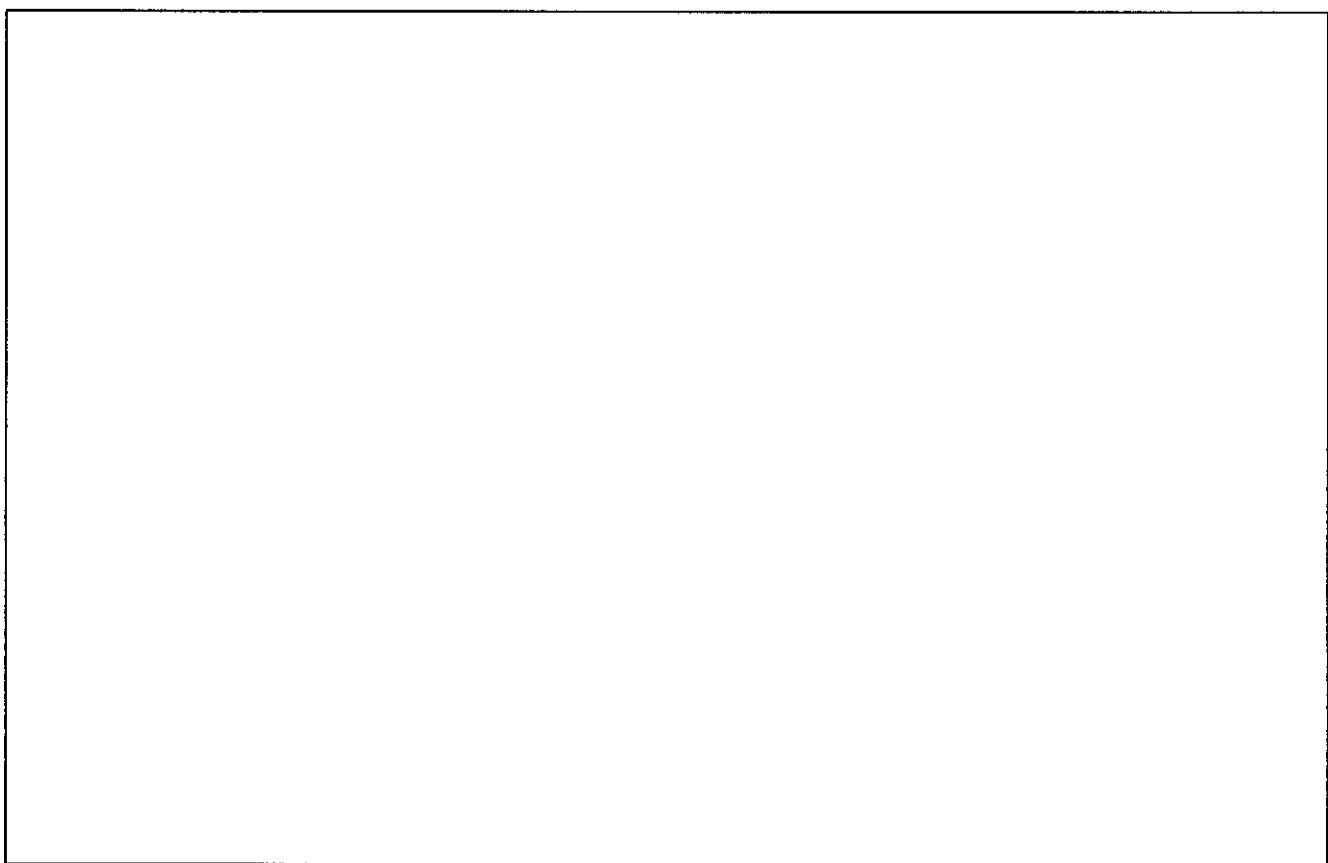
A	B	C
D	E	F

- b) Jāuzraksta visu pieminēto reakciju vienādojumi. (Vienādojums termiskai B sadalīšanai nav jāraksta.)

Vienādojumi:

**Uzvārds:**

**Kods: LAT-**

A large, empty rectangular box with a thin black border, occupying most of the page below the header. It is intended for the student to write their name in capital letters.

## 6. Uzdevums

**7% no kopējā punktu skaita**

6a	6b	6c	6d	6e	6f	6g	6. uzd.
3	5	3	6	6	12	10	45

Novērota vieglu, zaļganu nogulšņu veidošanos, ja hlorā gāze tiek burbuļota caur ūdeni temperatūrā, kas ir tuva tā sasalšanas punktam. Līdzīgas nogulsnes veidojas ar citām gāzēm: metānu un cēlgāzēm. Šie savienojumi ir joti interesanti, jo tā sauktie metāna hidrāti iespejams lielos daudzumos atrodas brīvā dabā (daudzumi ir salīdzināmi ar citiem dabas gāzes avotiem).

Visām šīm nogulsnēm ir līdzīga struktūra. Temperatūrā, kas ir nedaudz virs ūdens sasalšanas punktu, ūdens molekulas izveido struktūru ar ūdeņraža saitēm. Ievietojoties ūdens struktūras dobumos, gāzes molekulas stabilizē šo struktūru un izveido klatrātus.

Hlorā un metāna klatrātu kristāliem ir viena un tā pati struktūra. Tās pamatīpašība ir dodekaedru izveidošanās ar 20 ūdens molekulām. Par kristāla elementāršūnu var iztēloties telpā centrētu kubisku veidojumu, kas ir veidots no šiem dodekaedriem, kuri ir gandrīz sfēriski objekti. Dodekaedri savā starpā ir savienoti ar papildus ūdens molekulām, kas atrodas šūnas skaldnēs. Uz katras šūnas skaldnes atrodas divas ūdens molekulas. Katras elementāršūnas šķautnes garums ir 1.182 nm.

Tādā struktūrā ir divu veidu dobumi. Viens ir dodekaedra iekšējā telpā (A). Šie ir nedaudz mazāki par otra veida dobumiem (B), kuri katrā elementāršūnā ir 6.

a) Cik A tipa dobumu ir elementāršūnā?

b) Cik ūdens molekuļu ir elementāršūnā?

c) Ja visi dobumi satur viesu molekulas, cik liela ir ūdens un viesu molekulu attiecība?

d) Metāna hidrāts veido struktūru, kas atbilst c) jautājumam temperatūrā 0-10 °C robežās. Cik liels ir klatrāta blīvums?

Bīvums:

- e) Hlora hidrāta bīvums ir  $1.26 \text{ g/cm}^3$ . Cik liela ir ūdens un viesu molekulu attiecība kristālā?

Attiecība:

Kuri no dobumiem visticamāk ir aizpildīti ideālā hlora hidrāta kristālā? Atzīmē vienu vai varākas atbildes.

- Daži A     Daži B     Visi A     Visi B

Kovalentie rādiusi atspoguļo attālumus starp atomiem, ja tie ir kovalenti saistīti. Nesaistītie jeb van der Valsa rādiusi dod atomu izmērus, ja tie nav kovalenti saistīti (modelēti kā cietas sfēras).

Atoms	Kovalents rādiuss (pm)	Nesaistīts rādiuss (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

# Uzvārds:

Kods: LAT-

- f) Balstoties uz doto atomu kovalentiem un nesaistītiem rādiusiem, kur iespējams, aptuveni jānosaka dobumu vidēja rādiusa augšējā un apakšējā robeža. Jāparāda domu gaita.

$< r(A) <$

$< r(B)$

Apskata sekojošu procesu:



- g) Pamatojoties uz šo reakciju dотiem virzieniem 4 °C temperatūrā, kādas ir zemāk doto molāro daudzumu zīmes? Atzīmē ar –, 0 vai +.

	zīme
$\Delta G_m(1)$	
$\Delta G_m(2)$	
$\Delta H_m(1)$	
$\Delta H_m(2)$	
$\Delta S_m(1)$	
$\Delta S_m(2)$	
$\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)$	
$\Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$	

## 7. Uzdevums

**8% no kopējā punktu skaita**

7a	7b	7c	7d	7e	7f	7g	7h	7.uzd.
2	1	4	2	8	5	8	12	42

Ditionāts ( $S_2O_6^{2-}$ ) ir diezgan inerts neorganisks jons. To var pagatavot, sēra dioksīdu nepārtraukti burbuļojot caur ledus aukstu ūdeni, kuram nelielās porcijās pakāpeniski pievieno mangāna dioksīdu. Šajos apstākjos veidojas ditionāta un sulfāta joni.

- a) Jāuzraksta šo divu reakciju vienādojumi.

Pēc reakcijas pabeigšanas, maisījumam pievieno  $Ba(OH)_2$  līdz pilnīgai sulfāta jonu izgulsnēšanai. Tam seko  $Na_2CO_3$  pievienošana.

- b) Jāuzraksta vienādojums reakcijai, kas noris pievienojot  $Na_2CO_3$ .

Nātrijs ditionāts tālāk tiek kristalizēts, ietvaicējot daļu šķīdinātāja. Iegūtie kristāli viegli šķīst ūdenī un neveido nogulsnes ar  $BaCl_2$  šķīdumu. Ja kristāli tiek karsēti pie konstantas temperatūras  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ , tad novēro masas samazināšanos par 14.88 %. Iegūtais baltais pulveris šķīst ūdenī un neveido nogulsnes ar  $BaCl_2$  šķīdumu. Ja iepriekš iegūto kristālu jaunu paraugu iztur  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  dažas stundas, tad novēro masas samazināšanos par 41.34%. Iegūtais baltais pulveris šķīst ūdenī un veido nogulsnes ar  $BaCl_2$  šķīdumu.

- c) Jānorāda iegūto kristālu sastāvs un jāuzraksta reakcijas vienādojumi diviem procesiem, kas noris karsēšanas laikā.

Formula:

Vienādojums ( $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):

Vienādojums ( $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):

Kaut gan ditionāts ir diezgan labs reducētājs no termodinamiskā viedokļa, tas nereagē ar oksidētājiem šķīdumos istabas temperatūrā. Taču pie 75 °C, tas var tikt oksidēts skābos šķīdumos. Kinētisko eksperimentu sērija tika veikta ar bromu kā oksidētāju.

- d) Jāuzraksta vienādojums broma reakcijai ar ditionāta jonu.

Reakcijas sākuma ātrums ( $v_0$ ) tika noteikts vairākos eksperimentos 75 °C.

$[Br_2]_0$ (mmol/dm <sup>3</sup> )	$[Na_2S_2O_6]_0$ (mol/dm <sup>3</sup> )	$[H^+]_0$ (mol/dm <sup>3</sup> )	$v_0$ (nmol dm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )
0.500	0.0500	0.500	640
0.500	0.0400	0.500	511
0.500	0.0300	0.500	387
0.500	0.0200	0.500	252
0.500	0.0100	0.500	129
0.400	0.0500	0.500	642
0.300	0.0500	0.500	635
0.200	0.0500	0.500	639
0.100	0.0500	0.500	641
0.500	0.0500	0.400	511
0.500	0.0500	0.300	383
0.500	0.0500	0.200	257
0.500	0.0500	0.100	128

- e) Jānosaka reakcijas kārtā attiecībā pret  $Br_2$ ,  $H^+$  un  $S_2O_6^{2-}$ , eksperimentālais kinētiskais vienādojums, kā arī ātruma konstantes vērtība un mērvienība.

Reakcijas kārtā pret  $Br_2$ :

pret  $H^+$ :

pret  $S_2O_6^{2-}$ :

Eksperimentālais kinētiskais vienādojums:

$k$ :

Līdzīgā eksperimentā, hlors, bromāta jons, ūdeņraža peroksīds un dihromāta jons tika izmantoti kā oksidētāji 75 °C. Kinētiskie vienādojumi šiem procesiem ir analogiski jau apskatīti reakcijai ar bromu, visu ātruma konstanšu mērvienības ir vienādas, vērtības ir sekojošas:  $2.53 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{Cl}_2$ ),  $2.60 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{BrO}_3^-$ ),  $2.56 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), un  $2.54 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ).

Eksperimenti tika arī veikti ar skābu nātrija ditionātu šķīdumu bez jebkāda oksidētāja. Sekojot procesam ar UV spektofotometriju, novēro lēnu jaunas absorbcijas joslas rašanos pie 275 nm. Kaut gan hidrogēnsulfāta jons ir detektējams reakcijas produkts, tas neabsorbē gaismu ar vilīga garumu virs 200 nm.

- f) Noteikt pamatdalīju formulu, kas ir atbildīgas par jaunas absorbcijas joslas rašanos un uzrakstīt vienādojumu ķīmiskai reakcijai, kas noris bez oksidētāja.

Pamatdalījas:

Reakcija:

Novērojot absorbciju pie 275 nm, tika veikts eksperiments ar sekojošām sākuma koncentrācijām:  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0022 \text{ mol/dm}^3$ ,  $[\text{HClO}_4] = 0.70 \text{ mol/dm}^3$ , un 75 °C temperatūrā. Novēro pseido pirmās kārtas kinētisko līkni ar reakcijas puslaiku 10 stundas un 45 minūtes.

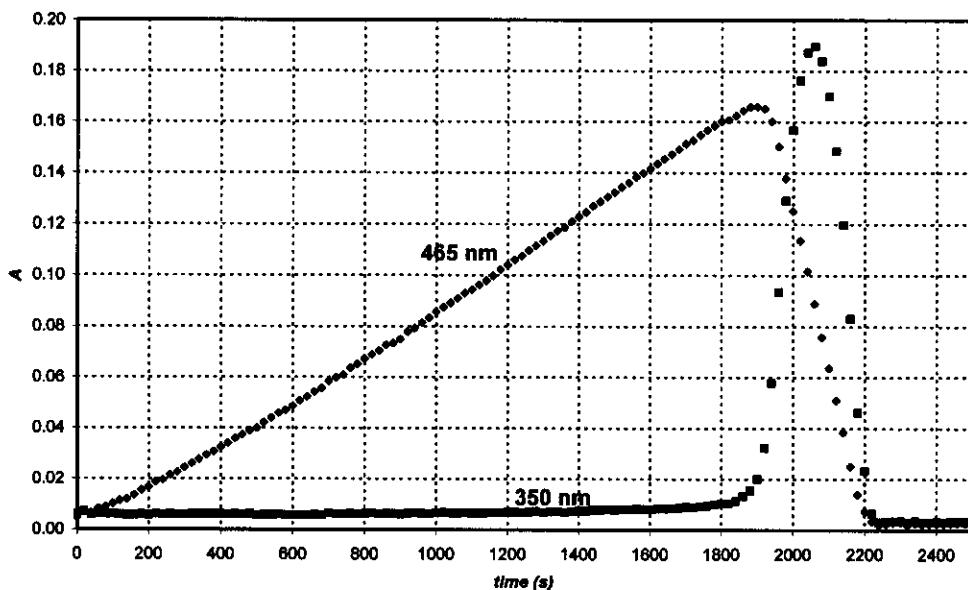
- g) Aprēķināt reakcijas ātruma konstanti.

k:

Aplūkojot reakciju, kurā izmanto oksidētāju, jāpiedāvā ķīmisko vienādojumu reakcijas ātrumu noteicošajai stadijai.

Ātrumu noteicošā stadija:

Ja reakcijā ar ditionātu kā oksidētāju izmanto perjodāta jonu (ūdens šķīdumos eksistē kā  $\text{H}_4\text{IO}_6^-$ ), 75 °C temperatūrā, vienā eksperimentā pie diviem dažādiem vilīga garumiem novēro divas kinētiskās līknes, kas ir parādītas attēlā. Sākuma koncentrācijas bija  $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ,  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0519 \text{ mol/dm}^3$ ,  $[\text{HClO}_4] = 0.728 \text{ mol/dm}^3$ . Pie 465 nm, absorbē tikai  $\text{I}_2$  un tā molārais absorbcijas koeficients ir  $715 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Pie 350 nm, absorbē tikai  $\text{I}_3^-$  un tā molārais absorbcijas koeficients ir  $11000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Optiskā ceļa garums bija 0.874 cm.



- h) Uzraksti ķīmiskos vienādojumus reakcijai, kura noris apgabalā, kur absorbcijs pie 465 nm pieaug, un kas noris apgabalā, kur absorbcijs pie 465 nm samazinās.

Pieaug:

Samazinās:

Aprēķināt maksimālās absorbcijs sagaidāmo laiku kinētiskai līknei uzņemtai pie 465 nm.

$t_{\max}$ :

Kinētiskai līknei pie 465 nm, aptuveni jānosaka saigaidāmo slīpumu attiecību līknes apgabaliem ar pieagušo un samazināmo absorbciju.

Slīpumu attiecība:

## 8. Uzdevums

7 % no kopējā punktu skaita

8a	8b	8c	8d	8e	8f	8g	8h	8i	8.uzd.
3	3	4	3	3	2	7	3	5	32

Z bija laba studente, viņas pētnieciskā darba tēma bija noteikt visu lantanīdu(III) jonu kompleksveidošanu ar jauna veida ligandiem. Kādu dienu viņa ar spektrofotometru pārbaudīja UV absorbciiju Ce(III) joniem ar vāju kompleksveidojošu ligandu. Viņa novēroja, ka noslēgtā šūnā 12 stundu eksperimenta beigās veidojas mazi burbuļi. Drīz viņa noskaidroja, ka, lai novērotu burbuļus, ligands nav nepieciešams. Viņa turpināja eksperimentu ar skābu  $\text{CeCl}_3$  šķīdumu. Burbuļi neveidojās, ja šķīdumu turēja vienkārši neieslēgtā spektrofotometrā. Turpmāk Z izmantoja mazu kvarca kolbiņu, kurā ievietoja hlorīda jonselēktīvu elektrodu, un regulāri īņema paraugus spektroskopiskiem mērījumiem. Viņa kalibrēja hlorīda jonselēktīvo elektrodu, lietojot divus dažādus  $\text{NaCl}$  šķīdumus un ieguva sekojošus rezultātus:

$c_{\text{NaCl}}$ (mol/dm <sup>3</sup> )	$E$ (mV)
0.1000	26.9
1.000	-32.2

- a) Jāuzraksta formula hlorīdjonu koncentrācijas aprēķināšanai nezināmā paraugā, izmantojot iepriekš iegūtos elektroda sprieguma ( $E$ ) datus.

$$[\text{Cl}^-] =$$

Studente Z noteica arī  $\text{Ce}^{3+}$  molāro absorbcijas koeficientu ( $\epsilon = 35.2 \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) pie 295 nm, un katram gadījumam arī  $\text{Ce}^{4+}$  absorbcijas koeficientu ( $\epsilon = 3967 \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ).

- b) Jāuzraksta formula  $\text{Ce}^{3+}$  koncentrācijas aprēķināšanai, izmantojot absorbcijas nolasījumus pie 295 nm ( $A$ ), kas mēriti  $\text{CeCl}_3$  saturošam šķīdumam (kvetes optiskā ceļa garums: 1.000 cm).

$$[\text{Ce}^{3+}] =$$

Z pagatavoja šķīdumu, kas satur 0.0100 mol/dm<sup>3</sup>  $\text{CeCl}_3$  un 0.1050 mol/dm<sup>3</sup>  $\text{HCl}$ , un sāka eksperimentu, ieslēdzot kvarca lampu.  $\text{HCl}$  neabsorbē pie 295 nm.

- c) Cik liela bija sagaidāmā sākotnējā absorbcija un spriegums?

$$A_{295\text{nm}} =$$

$$E =$$

Pirms kvantitatīva eksperimenta Z uzkrāja izdalījušos gāzi uzmanīgi neutralizētā metiloranža (skābju-bāzu un redoks indikators) šķīdumā. Burbuļot gāzi caur šķīdumu, krāsa neizmainījās un neizzuda pat pēc dienas.

- d) Jāuzraksta divu gāzu formulas, kuras sastāv no apgaismotā parauga sastāvā esošiem ķīmiskajiem elementiem, bet kuras neatbilst eksperimentāliem datiem.

Kvantitatīva eksperimenta laikā viņa regulāri noteica absorbciju un spriegumu. Spektrofotometrisko mērījumu precizitāte ir  $\pm 0.002$ , bet sprieguma mērījumu  $\pm 0.3 \text{ mV}$ .

laiks (min)	0	120	240	360	480
$A_{295 \text{ nm}}$	0.3496	0.3488	0.3504	0.3489	0.3499
$E (\text{mV})$	19.0	18.8	18.8	19.1	19.2

- e) Jānovērtē  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Cl}^-$  un  $\text{H}^+$  jonu koncentrācijas maiņas vidējais ātrums.

$$\frac{d[\text{Ce}^{3+}]}{dt} =$$

$$\frac{d[\text{Cl}^-]}{dt} =$$

$$\frac{d[\text{H}^+]}{dt} =$$

Nākošajā dienā Z lietoja spēcīgu monohromātisku gaismas staru (254 nm) ar intensitāti 0.0500 W. Viņa virzīja gaismu caur 5 cm garu kvarca fotoreaktoru, pildītu ar to pašu skābo  $\text{CeCl}_3$  šķīdumu, kuru lietoja iepriekš. Viņa noteica molāro absorbcijas koeficientu  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\varepsilon = 2400 \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) pie 254 nm.

- f) Cik procentu gaismas tika aborbēts šajā eksperimentā?

Iekārtā bija iespējams laist gāzi vispirms caur žāvēšanas caurulīti, kas saistīja ūdens tvaikus, un tālāk uzkrāt noslēgtā kamerā, kuras tilpums bija  $68 \text{ cm}^3$ . Kamerai bija pievienots augstas precizitātes manometrs un aizdedzinātājs. Viņa vispirms piepildīja kamеру ar sausu argonu spiedienā 102165 Pa, tad ieslēdza lampu. Pēc 18.00 stundām spiediens sasniedza 114075 Pa. Ierīces temperatūra bija 22.0 °C.

- g) Jāaprēķina kamerā uzkrātās gāzes daudzums.

$n_{\text{gas}}$ :

Šajā vietā Z izslēdza gaismu un ieslēdza aizdedzinātāju. Kad kamera atdzisa līdz sākotnējai temperatūrai, tās spiediens bija 104740 Pa.

Jānosaka gāzes(u) formula(s), kas veidojās un tika uzkrātas. Jāuzraksta vienādojums sākotnējai ķīmiskajai reakcijai, kas notika apgaismošanas rezultātā.

Gāze(es):

Reakcija:

- h) Cik liels būtu kameras beigu spiediens pēc sadegšanas, ja pirms tās satura aizdedzināšanas to piepildītu 24 stundas?

$p =$

- i) Jāaprēķina kvantu iznākumus produktiem, kas veidojas Ce(III) šķīdumā.

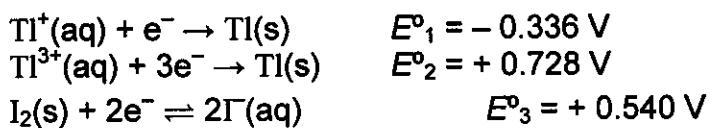
Kvantu iznākumi:

## 9. Uzdemums 6% no kopējā punktu skaita

9a	9b	9c	9d	9. uzd.
12	21	15	9	57

Tallijs eksistē divās dažādās oksidēšanas pakāpēs:  $\text{Ti}^+$  un  $\text{Ti}^{3+}$ . Jodīda joni var apvienoties ar jodu, veidojot  $\text{I}_3^-$  jonus ūdens šķīdumos.

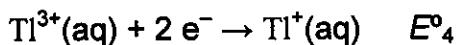
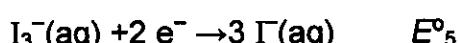
Standarta redoks potenciāli reakcijām ir sekojoši:



Līdzsvara konstante reakcijai  $\text{I}_2(\text{s}) + \text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{I}_3^-(\text{aq})$ :  $K_1 = 0.459$ .

Jāizmanto  $T=25$  °C visā uzdevumā.

- a) Aprēķini redoks potenciālus sekojošam reakcijām:


 $E^\circ_4 =$ 

 $E^\circ_5 =$ 

- b) Uzraksti empīriskās formulas visiem teorētiski iespējamiem neutrāliem savienojumiem, kas satur vienu tallija jonu un jebkuru skaitu jodīda un/jeb trijodīda jonu kā anjonu(s).

Eksistē viena empīriska formula kas var atbilst diviem dažādiem savienojumiem.  
Uzraksti šo empīrisko formulu?

# Uzvārds:

Kods: LAT-

Balstoties uz standartredoks potenciāliem, kurš no diviem iepriekš minētiem izomēriem ir stabils standartapstākjos? Uzraksti ķīmisko reakciju tallija jodīda otra izomēra izomerizēšanai.

Stabilāks:

Izomerizācija:

Kompleksveidošanās var nobīdīt šo līdzsvaru. Kumulatīva kompleksa veidošanās konstante reakcijai  $Tl^{3+} + 4I^- \rightarrow TlI_4^-$  ir  $\beta_4 = 10^{35.7}$

- c) Jāuzraksta reakcija, kas noris, ja stabilākā tallija jodīda izomēra šķīdumu apstrādā ar KI pārākumu. Jāaprēķina šīs reakcijas līdzsvara konstante.

Reakcija:

$K_2$ :

Ja stabilākā tallija jodīda izomēra šķīdumu apstrādā ar stipri bāzisku reaģentu, novēro melna savienojuma nogulsnēšanos. Aizvadot visu ūdens daudzumu no nogulsnēm, iegūst vielu, kas satur 89.5% tallija (pēc masas).

- d) Kāda ir šīs vielas empīriskā formula? Jāparāda aprēķini. Jāuzraksta šī savienojuma veidošanās vienādojums.

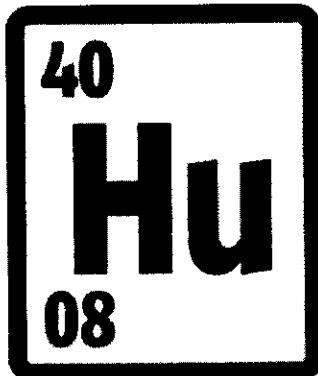
**Uzvārds:**

**Kods: LAT-**

**Formula:**

**Vienādojums:**

Фамилия: \_\_\_\_\_ Код: LAT-\_\_\_\_\_



40-я Международная  
химическая олимпиада

# Теоретический тур

**17 июля 2008 г.  
Будапешт, Венгрия**

Фамилия: \_\_\_\_\_

Код: LAT-\_\_\_\_\_

## Инструкция

- В верхней части каждого листа заданий впишите латинскими буквами свою фамилию и к коду страны добавьте свой номер, обозначенный на вашем рабочем месте.
- На выполнение работы вам дается 5 часов. Начинайте работать только по команде СТАРТ.
- Разрешается пользоваться только выданными вам ручкой и калькулятором.
- Все результаты должны быть вписаны в специально отведенные места листов заданий. Написанное вне указанных мест оцениваться не будет. Для черновика используйте оборотные стороны листов.
- Там, где указано, вы должны привести необходимые расчеты. Если вы укажете только конечный результат решения сложного задания, даже правильный, все равно за это задание вы получите ноль баллов.
- По окончании работы вы должны вложить все листы в выданный вам конверт. Не заклеивайте конверт.
- Вы должны немедленно остановить работу по команде СТОП. При задержке в 3 минуты за всю вашу работу вам могут поставить 0 баллов.
- Не покидайте своего места, пока не получите разрешения от организаторов.
- Комплект для теоретического тура состоит из 30 листов.
- Вы можете попросить у организаторов официальную английскую версию, но только в целях уточнения неясных мест в русском тексте.

Фамилия: \_\_\_\_\_

Код: LAT-\_\_\_\_\_

# Константы и формулы

Постоянная Авогадро:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$	Уравнение идеального газа:	$pV = nRT$
Универсальная газовая постоянная:	$R = 8.314$ Дж К $^{-1}$ моль $^{-1}$	Энергия Гиббса:	$G = H - TS$
Число Фарадея:	$F = 96485$ Кл·моль $^{-1}$	$\Delta_f G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{ячейки}}^\circ$	
Постоянная Планка:	$h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Дж с	Уравнение Нернста:	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ок}}}{C_{\text{ред}}}$
Скорость света:	$c = 3.000 \cdot 10^8$ м с $^{-1}$	Энергия фотона:	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Нулевая точка на шкале Цельсия:	273.15 К	Закон Бугера- Ламберта-Бэра:	$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon cl$

**В расчетах, связанных с константами равновесия, в качестве стандартной концентрации принимайте 1 моль/л. Считайте газы идеальными во всех заданиях.**

## Периодическая таблица и относительные атомные массы элементов

1	1 H 1.008	2	18	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01		5 B 10.81	6 C 12.01
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	13 Al 26.98	14 Si 28.09
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55
87 Fr -	88 Ra 89-103	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 Te 127.60	38 Xe 131.29
		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 Po -	56 At -
		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
		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	89 Ac -
		90 Th -	91 Pa -	92 U -
		93 Np -	94 Pu -	95 Am -
		96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -
		99 Es -	100 Fm -	101 Md -
		102 No -	103 Lr -	

**Фамилия:** \_\_\_\_\_

**Код: LAT-** \_\_\_\_\_

-	232.04	231.04	238.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
---	--------	--------	--------	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

Фамилия: \_\_\_\_\_

Код: LAT-\_\_\_\_\_

## Задание 1

**6 баллов**

Вопрос	1a	1b	1c	1d	Задание 1
Очки	4	2	8	8	22

В сосуде находится разбавленный водный раствор кислоты. Этикетка на сосуде повреждена, можно прочесть только молярную концентрацию кислоты.

С помощью pH-метра измерили молярную концентрацию ионов водорода в растворе. Оказалось, что она совпадает с концентрацией кислоты, указанной на этикетке.

- a) **Впишите в клеточки** формулы четырех кислот, растворы которых могли бы находиться в сосуде, если известно, что при разбавлении водных растворов этих кислот в 10 раз значение pH меняется на 1.

--	--	--	--

- b) **Может ли** в сосуде находиться разбавленный раствор серной кислоты?  
Поставьте галочку в нужной клетке.

Для справки: для серной кислоты определено значение  $pK_{a2} = 1.99$ .

Да       Нет

Если вы ответили «Да», рассчитайте pH раствора.

pH:

**ФАМИЛИЯ:**

**Код: LAT-**

- c) **Может ли** в сосуде находиться разбавленный раствор уксусной кислоты?

Поставьте галочку в нужной клетке.

Для справки: для уксусной кислоты  $pK_a = 4.76$ .

Да       Нет

Если вы ответили «Да», рассчитайте pH раствора (или, по крайней мере, попытайтесь оценить его), приведите ваши расчеты.

**Расчеты:**

pH:

Фамилия: \_\_\_\_\_

Код: LAT-\_\_\_\_\_

- d) Может ли в сосуде находиться раствор ЭДТА (этилендиаминтетрауксусной кислоты)?

Поставьте галочку в нужной клетке.

Да

Нет

Для справки: для ЭДТА  $pK_{a1} = 1.70$ ,  $pK_{a2} = 2.60$ ,  $pK_{a3} = 6.30$ ,  $pK_{a4} = 10.60$ .

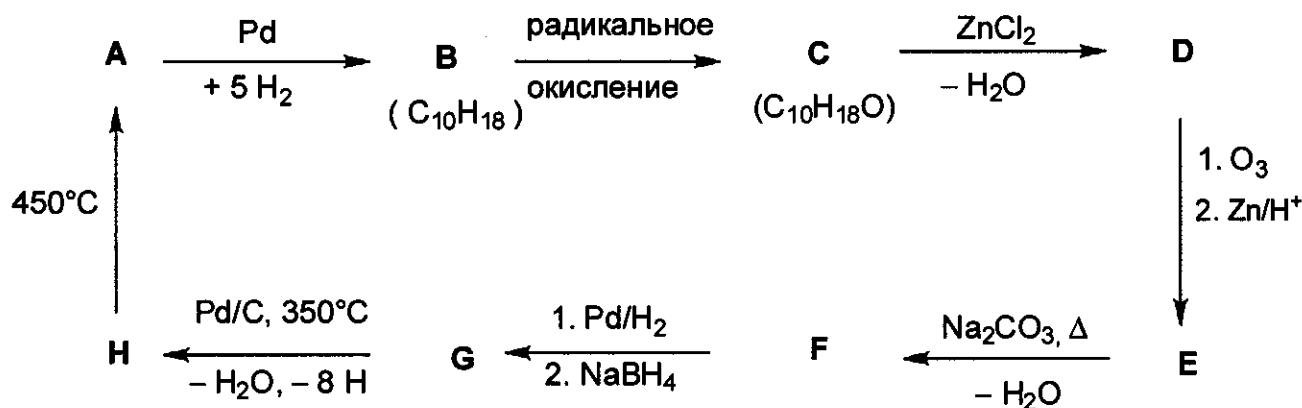
Если вы ответили «Да», рассчитайте молярную концентрацию кислоты ( $c$ ). При решении задачи можете использовать разумные упрощающие приближения.

Расчеты:

СЭДТА:

**Задание 2****7 баллов****Задание 2****18 очков**

Определите структуру соединений А–Н (без учета стереохимии), исходя из информации, представленной на схеме:



Учтите, что:

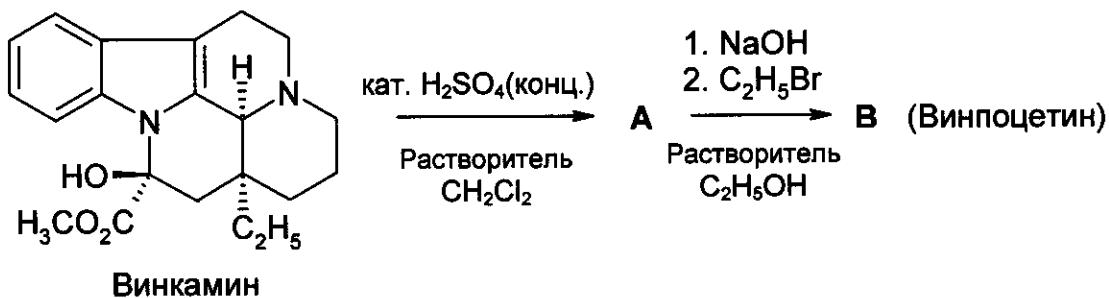
- А – широко известный ароматический углеводород.
- Раствор С в гексане реагирует с натрием с выделением газа, но С не взаимодействует с хромовой кислотой.
- Как D, так и E содержат только два типа CH<sub>2</sub>-групп (по результатам <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопии).
- При нагревании раствора Е с карбонатом натрия сначала образуется неустойчивый интермедиат, который превращается в F в результате дегидратации.

A	B	C	D
H	G	F	E

**Задание 3****6 баллов**

Вопрос	3а	3б	3с	Задание 3
Очки	4	8	2	14

Винпоцетин (Cavinton®, Calan®) – одно из самых успешно продаваемых венгерских лекарств. Его получают из природного предшественника, (+)-винкамина ( $C_{21}H_{26}N_2O_3$ ), который выделяют из винного дерева, *vinca minor*. Превращение (+)-винкамина в Винпоцетин осуществляется в две стадии, приведенные ниже.



Все соединения (от А до F) – энантиомерно чистые.

- Элементный состав А: С 74.97%, Н 7.19%, N 8.33%, O 9.55%.
- В имеет 3 других стереоизомера.

a) Изобразите структуры интермедиата А и Винпоцетина (В).

А	В
---	---

Для описания любого лекарства необходимо исследовать пути его метаболизма. Так, были обнаружены четыре соединения, каждое из которых образуется непосредственно из Винпоцетина В: вещества С и D образуются в результате реакций гидролиза или гидратации, а вещества Е и F являются продуктами окисления.

**ФАМИЛИЯ:** \_\_\_\_\_

**Код: LAT-** \_\_\_\_\_

Учтите, что:

- Кислотность соединений убывает в ряду С >> Е >> D. Вещество F не содержит подвижных протонов.
  - Каждое из соединений С и Е имеет по 3 других стереоизомера, а каждое из соединений D и F имеет по 7 других стереоизомеров.
  - Вещество F является пентациклическим цвиттер-ионом и имеет такой же элементный состав, как Е, а именно: С 72.11%, Н 7.15%, N 7.64%, O 13.10%.
  - Одной из стадий в образовании Е из В является электрофильная атака.
  - Вещество D образуется из В регио- и стереоселективно.
- b) Изобразите по одной **возможной** структуре для каждого из соединений C, D, E и F.

C

D

E

F

- c) Изобразите ту резонансную структуру B, которая объясняет региоселективность образования D.

Фамилия: \_\_\_\_\_

Код: LAT-\_\_\_\_\_

**Задание 4****6 баллов**

Вопрос	4а	4б	4с	4д	4е	Задание 4
Очки	6	2	6	8	6	28

Основным путем превращения оксиранов (эпоксидов) является раскрытие цикла, которое может осуществляться различными путями.

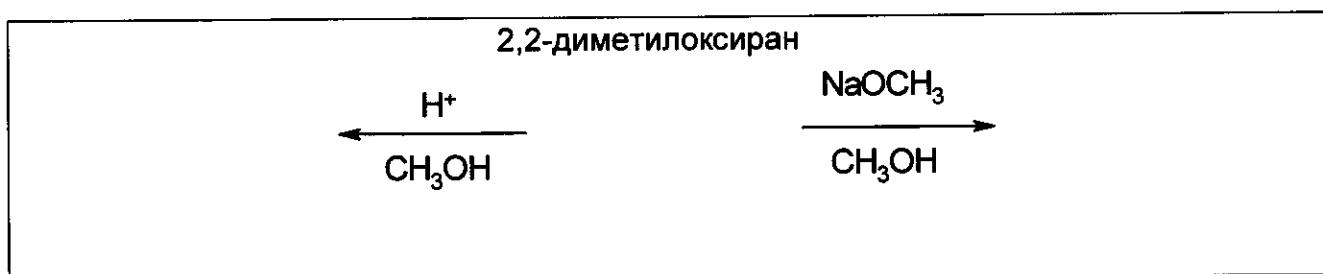
Раскрытие цикла, катализируемое кислотами, происходит через образование катионных интермедиатов (типа карбениевых ионов). В замещенных оксиранах направление раскрытия цикла (то, какая из связей C—O разрывается) определяется устойчивостью промежуточного иона: чем более устойчив карбениевый ион, тем более вероятно его образование. Однако открытые карбениевые ионы с планарной структурой образуются в качестве интермедиата, только если они являются третичными, бензильными или аллильными.

Если раскрытие цикла происходит под действием основания, то преимущественно разрывается наименее стерически затрудненная связь C—O.

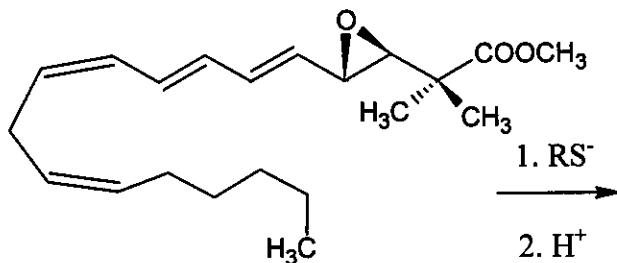
**Важно.** При выполнении задания будьте внимательны и везде указывайте стереохимию.

Для обозначения химических связей при описании стереохимии используйте только символы ————— ······ ————— .

- a) Изобразите структуру 2,2-диметилоксирана (1,2-эпокси-2-метилпропана), а также основных продуктов его реакции с метанолом при пониженной температуре при использовании в качестве катализатора:
- (i) серной кислоты;
  - (ii)  $\text{NaOCH}_3$ .



- b) Изобразите структуру основного продукта, который образуется в реакции раскрытия эпоксидного цикла приведенного ниже соединения при его взаимодействии с тиолят-анионом ( $\text{RS}^-$ ) и последующем подкислении.



Различные пористые алюмосиликаты **кислой** природы также могут выступать катализаторами превращений алкилоксиранов. В этом случае, помимо раскрытия цикла, основным направлением реакции является образование производных 1,4-диоксана. (Диоксан представляет собой шестичлененный насыщенный гетероцикл с двумя атомами кислорода в положениях 1 и 4.)

- c) Изобразите структуру (*S*)-2-метилоксирана ((*S*)-1,2-эпоксипропана) и структуру(ы) наиболее вероятного производного 1,4-диоксана, образующегося из него при катализе алюмосиликатами.

(*S*)-2-метилоксиран

продукт

- d) Изобразите структуру (*R*)-1,2-эпокси-2-метилбутана ((*R*)-2-этил-2-метилоксирана) и структуру(ы) замещенных 1,4-диоксана(ов), образующихся из него в реакции, катализируемой алюмосиликатами.

(*R*)-1,2-эпокси-2-метилбутан:

Фамилия: \_\_\_\_\_

Код: LAT-\_\_\_\_\_

- в) Изобразите структуру(ы) замещенных 1,4-диоксана(ов), образующихся в реакции, катализируемой алюмосиликатами, если исходным эпоксидом является рацемический 1,2-эпокси-2-метилбутан (2-этил-2-метилоксиран).

Фамилия: \_\_\_\_\_

Код: LAT-\_\_\_\_\_

## Задание 5

7 баллов

Вопрос	5a	5b	Задание 5
Очки	67	33	100

**A** и **B** представляют собой белые кристаллические вещества. Они оба очень хорошо растворимы в воде, не меняют свой состав при умеренном нагревании (до 200 °C), но разлагаются при более сильном нагревании. Если к водному раствору, содержащему 20.00 г **A** (имеющему слабощелочную среду, pH ≈ 8.5-9), прибавить водный раствор, содержащий 11.52 г **B** (имеющий слабокислую среду, pH ≈ 4.5-5), выпадает белый осадок **C**, масса которого после промывания и высушивания равна 20.35 г. Фильтрат имеет практически нейтральную среду, а добавление к нему подкисленного раствора KI приводит к появлению коричневого окрашивания. При кипячении фильтрат испаряется, не образуя твердого остатка.

Твердое белое вещество **D** может быть получено нагреванием **A** в отсутствие воздуха. Экзотермическая реакция **D** с водой приводит к образованию бесцветного раствора. При длительном хранении этого раствора на воздухе медленно образуется белый твердый осадок **E** и в конце концов над ним остается чистая вода. Если твердое вещество **D** оставить на воздухе при комнатной температуре на длительное время, оно также превращается в **E**. Однако, нагревание навески **D** на воздухе при 500 °C приводит к образованию другого белого вещества **F**, которое очень незначительно растворимо в воде, а его масса составляет 85.8% от массы вещества **E**, образующегося из такой же навески вещества **D**. При добавлении вещества **F** к подкисленному раствору KI появляется коричневое окрашивание.

Вещество **E** может быть превращено обратно в **D** прокаливанием при температуре выше 1400 °C. Реакция **B** с **D** в водном растворе приводит к образованию осадка **C** и появлению характерного запаха.

- a) Впишите в клеточки формулы веществ A – F

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

Фамилия: \_\_\_\_\_

Код: LAT-\_\_\_\_\_

- b) Запишите уравнения реакций, описывающие все процессы, упомянутые в задаче. Расставьте коэффициенты. (Уравнение реакции термического разложения В писать не требуется)

Уравнения реакций:

Фамилия: \_\_\_\_\_

Код: LAT-\_\_\_\_\_

## Задание 6

7 баллов

Вопрос	6а	6б	6с	6д	6е	6ф	6г	Задание 6
Очки	3	5	3	6	6	12	10	45

При пропускании газообразного хлора через охлажденную почти до температуры замерзания воду выделяется хлопьевидный зеленоватый осадок. Похожие осадки образуются и для других газов, таких как метан или инертные газы.

Все эти вещества имеют сходное строение. Молекулы охлажденной воды вблизи температуры замерзания образуют развитую сеть водородных связей. Молекулы газов ("гости") стабилизируют эту сеть, заполняя пустоты в ней и образуя клатраты.

Клатраты хлора и метана имеют одну и ту же кристаллическую структуру. Ее основу составляют додекаэдры, каждый из которых образован 20 молекулами воды. Элементарная ячейка имеет объемно-центрированную кубическую структуру, составленную из додекаэдров, которые можно считать сферическими. Кроме них, на каждой грани элементарной ячейки находится еще по 2 молекулы воды. Длина ребра элементарной ячейки для обоих веществ равна 1.182 нм.

В структуре этих кратратов существуют два типа пустот – внутри додекаэдров (**A**) и между ними (**B**). Пустоты типа **A** меньше по размерам. Пустоты типа **B** приходится 6 штук на каждую элементарную ячейку.

a) Сколько пустот типа **A** приходится на каждую элементарную ячейку?

b) Сколько молекул воды приходится на каждую элементарную ячейку?

c) Если в каждой пустоте будет находиться одна молекула «гостя», каким будет отношение числа молекул воды к числу молекул гостя?

Фамилия: \_\_\_\_\_

Код: LAT-\_\_\_\_\_

- d) Гидрат метана, полученный при температурах 0-10 °С, имеет состав, описанный в пункте (c). Рассчитайте плотность клатрата.

Расчеты:

Плотность :

- e) Плотность гидрата хлора равна 1.26 г/см<sup>3</sup>. Рассчитайте отношение числа молекул воды к числу молекул "гостя" в этом клатрате.

Расчет:

Отношение вода / "гость":

Определите, какие пустоты заполнены хлором в кристалле гидрата хлора. Отметьте галочкой один или несколько вариантов ответа.

Некоторые A     Некоторые B     Все A     Все B

Фамилия: \_\_\_\_\_

Код: LAT-\_\_\_\_\_

Ковалентные радиусы атомов описывают расстояния между ковалентно связанными атомами. Ван-дер-ваальсовы радиусы характеризуют размеры атомов, не связанных друг с другом ковалентно (атомы считаются жесткими сферами).

Атом	Ковалентный радиус (пм)	Ван-дер-ваальсов радиус (пм)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

- f) Используя ковалентные и ван-дер-ваальсовые радиусы атомов, рассчитайте нижнюю и верхнюю границы для радиуса пустот А и нижнюю границу для радиуса пустот В. Приведите ваши расчеты.

Расчеты:

$< r(A) <$

$< r(B) <$

Рассмотрим следующие процессы



- g) Определите знаки термодинамических молярных величин для этих реакций при 4 °C. В каждой строчке поставьте –, 0 или +.

	знак
$\Delta G_m(1)$	
$\Delta G_m(2)$	
$\Delta H_m(1)$	
$\Delta H_m(2)$	
$\Delta S_m(1)$	
$\Delta S_m(2)$	
$\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)$	
$\Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$	

**Задание 7****8 баллов**

Вопрос	7а	7б	7с	7д	7е	7ф	7г	7и	Задание 7
очки	2	1	4	2	8	5	8	12	42

Дитионат-ион ( $S_2O_6^{2-}$ ) – весьма инертный неорганический ион. Он образуется при пропускании газообразного диоксида серы через охлаждаемую льдом воду, к которой периодически добавляют небольшие количества диоксида марганца. В этих условиях образуются дитионат- и сульфат-ионы.

- a) Напишите уравнения этих двух реакций.

После окончания реакции к смеси добавляют  $Ba(OH)_2$  до полного осаждения сульфат-ионов. Затем к раствору прибавляют  $Na_2CO_3$ .

- b) Напишите уравнение реакции, протекающей при добавлении  $Na_2CO_3$ .

При испарении части воды из раствора дитионата натрия выпадают кристаллы. Они хорошо растворяются в воде и не дают осадка с раствором  $BaCl_2$ . При выдерживании кристаллов при  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  они теряют 14.88 % массы, превращаясь в белый порошок, хорошо растворимый в воде и не дающий осадка с раствором  $BaCl_2$ . При выдерживании исходных кристаллов при  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение нескольких часов потеря массы составляет 41.34 %. Оставшийся белый порошок растворяется в воде, раствор дает белый осадок с раствором  $BaCl_2$ .

- c) Определите состав кристаллов, выпавших из раствора дитионата натрия, и напишите уравнения двух процессов, которые протекают при их нагревании.

Формула:

Уравнение реакции ( $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):

Уравнение реакции ( $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):

Фамилия:

Код: LAT-

Хотя с точки зрения термодинамики дитионат-ион – довольно хороший восстановитель, в водном растворе при комнатной температуре он не окисляется. Однако он может быть окислен при 75 °C в кислой среде.

Для реакции дитионат-иона с бромом был проведен ряд кинетических измерений.

- d) Напишите уравнение реакции между бромом и дитионат-ионом в водном растворе.

В экспериментах была измерена начальная скорость реакции ( $v_0$ ) при 75 °C.

[Br <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> (ммоль/л)	[Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ] <sub>0</sub> (моль/л)	[H <sup>+</sup> ] <sub>0</sub> (моль/л)	$v_0$ (нмоль л <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup> )
0.500	0.0500	0.500	640
0.500	0.0400	0.500	511
0.500	0.0300	0.500	387
0.500	0.0200	0.500	252
0.500	0.0100	0.500	129
0.400	0.0500	0.500	642
0.300	0.0500	0.500	635
0.200	0.0500	0.500	639
0.100	0.0500	0.500	641
0.500	0.0500	0.400	511
0.500	0.0500	0.300	383
0.500	0.0500	0.200	257
0.500	0.0500	0.100	128

- e) Определите порядки реакции по Br<sub>2</sub>, H<sup>+</sup> и S<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>, запишите кинетическое уравнение и рассчитайте константу скорости (укажите размерность).

Порядок реакции

по Br<sub>2</sub>:

по H<sup>+</sup>:

по S<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>:

Кинетическое уравнение:

Константа скорости  $k$ :

**Фамилия:** \_\_\_\_\_

**Код: LAT-** \_\_\_\_\_

В аналогичных экспериментах, проводимых также при 75 °C, в качестве окислителей использовали хлор, бромат-ион, пероксид водорода и дихромат-ион. Эти реакции описываются таким же кинетическим уравнением, как и в случае брома. Значения констант скорости (с одной и той же размерностью) равны:  $2.53 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{Cl}_2$ ),  $2.60 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{BrO}_3^-$ ),  $2.56 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), и  $2.54 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ).

Изучалось также кинетическое поведение подкисленного раствора дитионата натрия в отсутствие окислителей. В УФ-спектрах раствора, снятых в разные моменты времени, наблюдалось постепенное появление новой полосы поглощения вблизи 275 нм. Также выяснилось, что в растворе образуется гидросульфат-ион, который не поглощает свет с длиной волны больше 200 нм.

- f) Приведите формулу частицы, которой соответствует новая полоса поглощения.  
Напишите уравнение реакции, протекающей в кислом растворе дитионата в отсутствие окислителей.

Частица:

Уравнение реакции:

Провели кинетическое исследование этой реакции при температуре 75 °C. Для раствора с начальными концентрациями  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6]_0 = 0.0022$  моль/л,  $[\text{H}^+]_0 = 0.70$  моль/л измеряли оптическую плотность при 275 нм. Полученная кинетическая кривая соответствовала псевдо-первому порядку с периодом полупревращения 10 часов 45 минут.

- g) Рассчитайте истинную константу скорости реакции.

Расчет:

Константа скорости  $k$ :

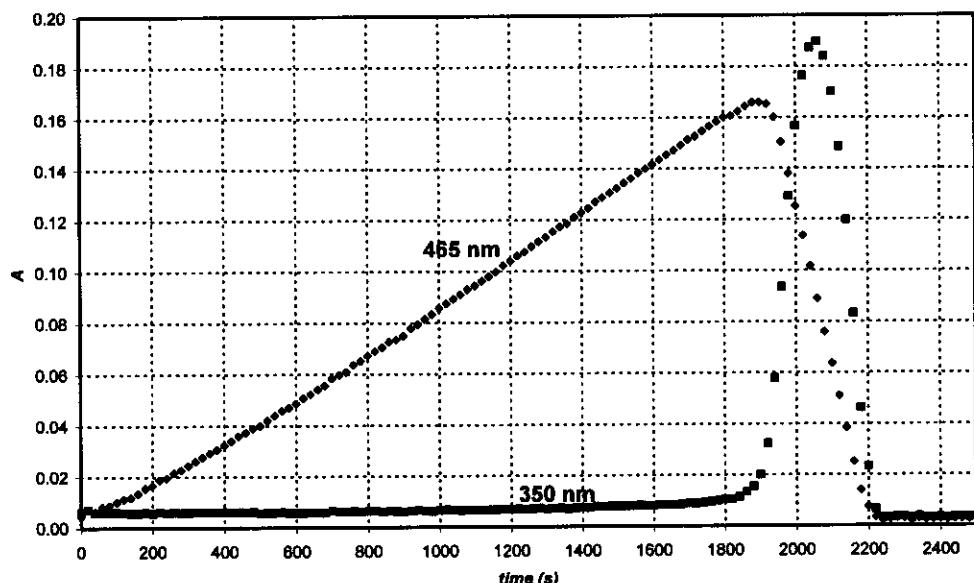
Напишите уравнение лимитирующей стадии для реакций, протекающих при окислении дитионат-иона в кислой среде.

Уравнение лимитирующей стадии:

**ФАМИЛИЯ:**

**Код: LAT-**

При окислении дитионат-иона ионом  $\text{H}_4\text{IO}_6^-$  при 75 °C были получены две кинетические кривые при разных длинах волн (см. рисунок). Начальные концентрации составляли:  $[\text{H}_4\text{IO}_6^-]_0 = 5.3 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6]_0 = 0.0519$  моль/л,  $[\text{HClO}_4]_0 = 0.728$  моль/л. При 465 нм поглощает только  $\text{I}_2$ , его молярный коэффициент поглощения составляет  $715 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . При 350 нм поглощает только  $\text{I}_3^-$ , молярный коэффициент поглощения равен  $11000 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Длина оптического пути равна 0.874 см.



- h) Напишите уравнение химической реакции, приводящей к увеличению поглощения при 465 нм, а также уравнение реакции, приводящей к уменьшению поглощения при 465 нм.

Уравнение реакции в области роста поглощения:

Уравнение реакции в области уменьшения поглощения:

Рассчитайте ожидаемое время ( $t_{\max}$ ) появления максимума на кривой поглощения при 465 нм.

Расчет:

$t_{\max}$ :

**ФАМИЛИЯ:** \_\_\_\_\_

**Код: LAT-** \_\_\_\_\_

**Оцените** ожидаемое отношение наклонов восходящего и нисходящего участков кинетической кривой при 465 нм.

**Отношение наклонов:** \_\_\_\_\_

**Задание 8****7 баллов**

Вопрос	8а	8б	8с	8д	8е	8ф	8г	8х	8и	Задание 8
очки	3	3	4	3	3	2	7	3	5	32

Однажды студентка Z обнаружила, что при длительном УФ-облучении подкисленного водного раствора  $\text{CeCl}_3$  образуются маленькие пузырьки газа. В отсутствие облучения пузырьки не появлялись.

Для изучения этого явления мисс Z использовала маленькую кварцевую колбу, в которую вставила хлорид-селективный электрод. Из колбы также можно было отбирать пробы для спектрофотометрических измерений.

Сначала она откалибровала хлорид-селективный электрод, используя два раствора  $\text{NaCl}$  разной молярной концентрации, и получила следующие результаты:

$c_{\text{NaCl}}$ (моль/л)	$E$ (мВ)
0.1000	26.9
1.000	-32.2

- a) Приведите формулу для расчета молярной концентрации хлорид-ионов в неизвестном растворе по электродному потенциалу ( $E$ ).

$$[\text{Cl}^-] =$$

В спектрофотометрических измерениях мисс Z определила молярный коэффициент поглощения для  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\epsilon = 35.2 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\text{см}^{-1}$ ) при 295 нм, а также, на всякий случай, для  $\text{Ce}^{4+}$  ( $\epsilon = 3967 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\text{см}^{-1}$ ) при этой же длине волны.

- b) Приведите формулу для расчета молярной концентрации  $\text{Ce}^{3+}$  по оптической плотности ( $A$ ) на длине волны 295 нм в растворе, содержащем только  $\text{CeCl}_3$  (длина оптического пути равна 1.000 см).

$$[\text{Ce}^{3+}] =$$

**Фамилия:** \_\_\_\_\_

**Код: LAT-** \_\_\_\_\_

Мисс Z приготовила раствор, содержащий 0.0100 моль/л  $\text{CeCl}_3$  и 0.1050 моль/л  $\text{HCl}$ , поместила его в кварцевую колбу и начала облучать светом 295 нм.  $\text{HCl}$  не поглощает при 295 нм.

- c) Рассчитайте ожидаемые значения оптической плотности раствора при длине оптического пути 1.000 см и электродного потенциала в самом начале эксперимента.

$A_{295 \text{ нм}} =$

$E =$

Перед проведением количественных измерений мисс Z пропустила газ, выделившийся при облучении, через тщательно нейтрализованный раствор метилоранжа (кислотно-основной и редокс-индикатор). Ни цвет раствора, ни интенсивность окраски не изменились даже через сутки.

- d) По данным этого эксперимента можно исключить возможность образования некоторых газов при облучении подкисленного раствора  $\text{CeCl}_3$ . Приведите формулы двух таких газов. Учтите, что они должны содержать только те химические элементы, которые были в растворе.

В количественном эксперименте измерялись зависимости оптической плотности и электродного потенциала от времени. Погрешность спектрофотометра составляет  $\pm 0.002$ , электродный потенциал измеряется с точностью  $\pm 0.3 \text{ мВ}$ . Мисс Z получила следующие результаты:

Время (мин)	0	120	240	360	480
$A_{295 \text{ нм}}$	0.3496	0.3488	0.3504	0.3489	0.3499
$E (\text{мВ})$	19.0	18.8	18.8	19.1	19.2

- e) Оцените среднюю скорость изменения концентраций ионов  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{H}^+$ .

$d[\text{Ce}^{3+}]/dt =$

$d[\text{Cl}^-]/dt =$

$d[\text{H}^+]/dt =$

**Фамилия:** \_\_\_\_\_

**Код: LAT-** \_\_\_\_\_

На следующий день для облучения мисс Z использовала источник монохроматического света (254 нм) с мощностью 0.0500 Вт. Она пропустила свет через кварцевую кювету длиной 5 см, заполненную тем же самым подкисленным раствором  $\text{CeCl}_3$ , который она изучала раньше. Она измерила молярный коэффициент поглощения для  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\varepsilon = 2400 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ) при 254 нм.

f) Какая доля света (в процентах) поглотилась раствором?

Газы, образующиеся в этом эксперименте, пропускают сначала через осушитель для удаления следов водяных паров, а затем собирают в закрытом сосуде объемом 68 см<sup>3</sup>. Сосуд связан с прецизионным манометром и зажигающим устройством. Мисс Z заполнила сосуд сухим аргоном, давление которого составило 102165 Па, и начала облучение раствора. Через 18.00 часов облучения давление в сосуде достигло 114075 Па. Температура системы равна 22.0 °C.

g) Рассчитайте количество вещества газов, собранных в сосуде.

Расчет:

$n_{\text{газ}}$ :

Затем мисс Z выключила источник света и включила зажигающее устройство. Когда сосуд охладился до исходной температуры 22.0 °C, конечное давление в нем составило 104740 Па.

Предложите формулу(ы) газа(ов), образовавшихся при облучении и собранных в сосуд. Напишите уравнение химической реакции, происходящей при облучении раствора.

Газ(ы):

Уравнение реакции:

**ФАМИЛИЯ:** \_\_\_\_\_

**Код: LAT-** \_\_\_\_\_

- h) Каким будет конечное давление в сосуде после поджигания и охлаждения, если повторить эксперимент в тех же условиях, но время облучения раствора увеличить до 24 часов?

$p =$

- i) Рассчитайте квантовый выход реакции, протекающей при облучении раствора Ce(III).

Расчет:

Квантовый выход:

Фамилия: \_\_\_\_\_

Код: LAT-\_\_\_\_\_

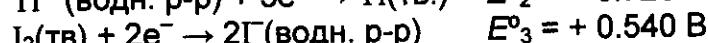
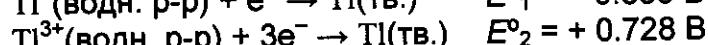
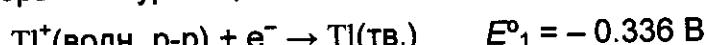
## Задание 9

6 баллов

Вопрос	9a	9b	9c	9d	Задание 9
Очки	12	21	15	9	57

В соединениях таллий проявляет две разные степени окисления:  $Tl^+$  и  $Tl^{3+}$ . В водных растворах иодид-ионы могут взаимодействовать с иодом, образуя трииодид-ионы  $I_3^-$ .

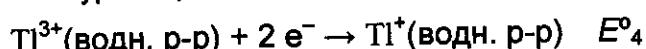
Ниже приведены стандартные окислительно-восстановительные потенциалы для некоторых полуреакций:



Константа равновесия реакции  $I_2(\text{тв.}) + I(\text{водн. р-р}) \rightarrow I_3^-(\text{водн. р-р})$  равна  $K_1 = 0.459$ .

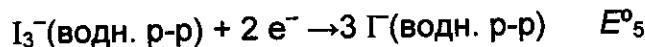
При решении этой задачи везде используйте температуру  $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

- a) Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал для следующих полуреакций:



Расчет:

$$E^\circ_4 =$$



Расчет:

$$E^\circ_5 =$$

- b) Напишите эмпирические формулы всех теоретически возможных нейтральных соединений, содержащих один катион таллия и любое число иодид- и/или трииодид-анион(ов).

ФАМИЛИЯ: \_\_\_\_\_

Код: LAT-\_\_\_\_\_

Среди возможных эмпирических формул есть одна, которая отражает состав двух разных веществ (изомеров). Приведите её.

Используя стандартные окислительно-восстановительные потенциалы, определите, какой из двух вышеупомянутых изомеров более устойчив при стандартных условиях. Кратко поясните. Напишите уравнение реакции изомеризации другого изомера иодида таллия.

Более устойчивый изомер:

Уравнение реакции изомеризации:

Положение равновесия изомеризации можно сместить с помощью комплексообразования. Общая константа образования комплекса по реакции  $Tl^{3+} + 4I^- \rightarrow TlI_4^-$  равна  $\beta_4 = 10^{35.7}$ .

- c) Напишите уравнение реакции, протекающей в результате прибавления избытка KI к раствору более стабильного изомера иодида таллия. Рассчитайте константу равновесия ( $K_2$ ) этой реакции.

Уравнение реакции:

Расчет:

$K_2$ :

**ФАМИЛИЯ:** \_\_\_\_\_

**Код: LAT-** \_\_\_\_\_

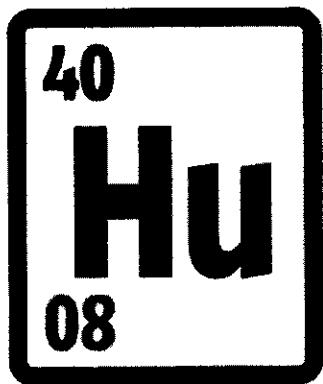
Если к раствору более устойчивого изомера прибавить сильное основание, то наблюдается образование чёрного осадка. Если удалить всю воду из осадка, то оставшееся вещество содержит 89.5 % таллия (по массе).

- d) Определите эмпирическую формулу этого вещества. Приведите соответствующие расчеты. Напишите уравнение реакции его образования и расставьте в нем коэффициенты.

Расчет:

Формула:

Уравнение реакции:



LATVIA  
Krievu valodas variants

40. Starptaustiskā  
Ķīmijas olimpiāde

# Praktiskie darbi

15. jūlijā 2008.  
Budapešta, Ungārija

# Общие указания

- Комплект состоит из 10 страниц заданий (8 страниц – задачи 1-2 и 2 страницы – задача 3) и 5 листов ответов (4 листа для задач 1-2 и 1 лист для задачи 3).
- Вам отводится **3 часа на Задачи 1 и 2**. После этого вы должны выйти из лаборатории на перерыв, во время которого лаборанты сменят посуду и реактивы. После этого у вас будет **2 часа на выполнение Задачи 3**.
- Начинайте работать только после команды СТАРТ. После команды СТОП на каждом из двух этапов вы должны немедленно закончить работу. В случае задержки более, чем на 3 минуты, ваша работа будет аннулирована.
- Придерживайтесь **правил безопасности**, принятых на МХО. В течение всей работы в лаборатории вы должны носить очки (выданные или свои). Набирать жидкости в пипетку можно **только грушей**. При работе с органическими жидкостями используйте **перчатки**.
- Если вы нарушите правила безопасности, вам сделают **ТОЛЬКО ОДНО ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ**. При повторном нарушении ваша работа будет аннулирована и вы получите нулевую оценку за экспериментальный тур.
- По всем вопросам, касающимся правил безопасности, а также, если вам необходимо выйти из лаборатории, обращайтесь к лаборанту.
- Используйте только выданные вам ручку и калькулятор.
- **В верхней части каждого листа ответов** впишите латинскими буквами **свою фамилию и код**, обозначенный на вашем рабочем месте. Не пытайтесь разделить листы.
- Все ваши результаты и выкладки записывайте только в специально отведенные места на листах ответов. Записи в других местах оцениваться не будут. В качестве черновика используйте обратную сторону листов ответов.
- Часть посуды вам придется использовать повторно. Тщательно помойте ее в ближайшей к вам раковине.
- Для утилизации отработанных реагентов (органических жидкостей в задаче 1 и всех жидкостей в задаче 3) используйте соответствующие склянки с надписью «**waste container**», расположенные под тягой.
- Число **значащих цифр** в численных ответах определяется **обычными** правилами оценки экспериментальной погрешности. Неверное число значащих цифр в ответах будет наказываться.
- Если вы разбили посуду или разлили реактивы, вы получите дополнительное количество реагентов или посуды, но за каждую выдачу, кроме первой, будет сниматься **по 1 баллу из 40** за экспериментальный тур.
- После окончания выполнения каждого этапа, поместите соответствующие листы ответов в выданный вам конверт, но не заклеивайте его.
- В случае необходимости вы можете попросить английскую версию заданий.

# ОБОРУДОВАНИЕ

## Для общего пользования в лаборатории:

Нагревательный блок (термостат), поддерживающий температуру 70 °C, расположена под тягой

Дистиллированная вода ( $H_2O$ ) в больших пластиковых канистрах

Резиновые перчатки

Склянки для слива жидкостей «Waste container» для Задачи 1 (органические жидкости) и Задачи 3 (все жидкости) расположены под тягой

Контейнер для разбитого стекла и использованных капилляров

## На каждом рабочем месте:

Очки

Фен для нагрева

Фломастер (маркер)

Карандаш и линейка

Секундомер (если вы не знаете, как им пользоваться, обратитесь к лаборанту).  
(Секундомер можно будет забрать с собой.)

Пинцет

Шпатель

Стеклянная палочка

Белая керамическая плитка

Бумажные салфетки

Промывалка с дистилированной водой

9 пробирок Эппendorфа в поролоновом штативе

Пластинка для ТСХ в подписанном закрытом пакете

Пластиковый шприц на 100 мл с полипропиленовым дисковым фильтром

Груша для набора жидкостей в пипетку

14 градуированных пластиковых пипеток Пастера

Чашка Петри, на которой вытравлен ваш код участника

Бюretка

Штатив с держателем

Пипетка на 10 мл

2 стакана на 400 мл

Стакан, накрытый часовым стеклом, с фильтровальной бумагой для ТСХ

10 капилляров

2 мерных цилиндра на 25 мл

3 конических колбы (Эрленмейера) на 200 мл

Стакан на 250 мл

2 стакана на 100 мл

Стеклянная воронка

Мерная колба на 100 мл

30 пробирок в штативе\*

Индикаторная бумага и шкала pH в закрытом пакете \*

Деревянный держатель (прищепка) для нагревания пробирок \*

2 пробки для пробирок\*

\* Выдается только для Задачи 3

# Реактивы

Общие для 4-6 человек	Код техники безопасности	
0.025 М раствор ферроина (подписан "ferroin 0.025 mol/dm <sup>3</sup> ")	52/53	
0.2 % раствор дифениламина в концентрированной H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (подписан "(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH")	23/24/25-33-35-50/53	26-30-36/37-45-60-61
0.1 М раствор K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	32	
Кипелки из пемзы (подписаны "Pumice stone")		

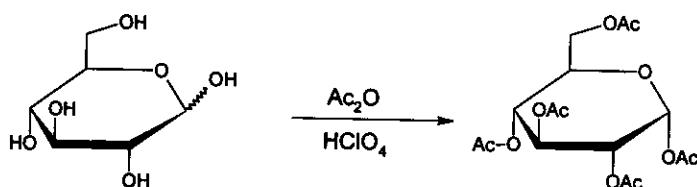
На каждом месте		
Безводный ZnCl <sub>2</sub> (50 мг) в маленькой пробирке (в поролоновом штативе, обозначен вашим кодом)	22-34-50/53	36/37/39-26-45-60-61
Пентаацетат β-D-глюкопиранозы (100 мг, подписан "BPAG")		
3.00 г безводной глюкозы, C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> , в пузырьке		
(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O в конической колбе (12 мл)	10-20/22-34	26-36/37/39-45
(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O в пузырьке (10 мл)	10-20/22-34	26-36/37/39-45
CH <sub>3</sub> COOH в пузырьке (15 мл)	10-35	23-26-45
CH <sub>3</sub> OH в пузырьке (10 мл)	11-23/24/25-39	7-16-36/37-45
30 % HClO <sub>4</sub> в CH <sub>3</sub> COOH в пузырьке (1 мл)	10-35	26-36/37/39-45
1:1 смесь изобутилацетата и изоамилацетата в пузырьке (20 мл), подписан "ELUENT"	11-66	16-23-25-33
Твердый K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]·3H <sub>2</sub> O с вашим кодом, в маленькой конической колбе	32	22-24/25
Раствор ZnSO <sub>4</sub> с вашим кодом, указанной точной концентрации (200 мл)	52/53	61
0.05136 М раствор Ce <sup>4+</sup> (80 мл)	36/38	26-36
1.0 М раствор H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (200 мл)	35	26-30-45
Анализируемые растворы для Задачи 3 (будут выданы в начале выполнения Задачи 3)	1-26/27/28-32-35-50/53	24/25-36/39-61

# Коды техники безопасности

<b>Indication of Particular Risks</b>			
1	Explosive when dry	33	Danger of cumulative effects
10	Flammable	34	Causes burns
11	Highly Flammable	35	Causes severe burns
22	Harmful if swallowed	39	Danger of very serious irreversible effects
32	Contact with concentrated acids liberates very toxic gas		
<b>Combination of Particular Risks</b>			
20/22	Harmful by inhalation and if swallowed	36/38	Irritating to eyes and skin
23/24/25	Toxic by inhalation, in contact with skin and if swallowed	50/53	Very toxic to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment
26/27/28	Very Toxic by inhalation, in contact with skin and if swallowed	52/53	Harmful to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment
<b>Indication of Safety Precautions</b>			
7	Keep container tightly closed	30	Never add water to this product
16	Keep away from sources of ignition - No smoking	33	Take precautionary measures against static discharges
22	Do not breathe dust	36	Wear suitable protective clothing
23	Do not breathe fumes/vapour	45	In case of accident or if you feel unwell, seek medical advice immediately (show label where possible)
25	Avoid contact with eyes	60	This material and/or its container must be disposed of as hazardous waste
26	In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice	61	Avoid release to the environment.
<b>Combination of Safety Precautions</b>			
24/25	Avoid contact with skin and eyes	36/37/39	Wear suitable protective clothing, gloves and eye/face protection
36/37	Wear suitable protective clothing and gloves		

# Задание 1

## Синтез пентаацетата $\alpha$ -D-глюкопиранозы

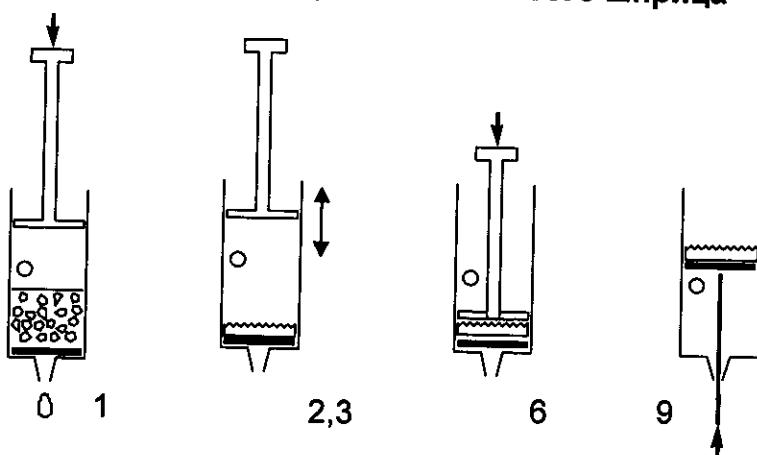


**Внимание:** При работе с уксусной кислотой и уксусным ангидридом используйте перчатки. При возникновении проблем обращайтесь к лаборанту.

Добавьте 12 мл уксусной кислоты к 12 мл уксусного ангидрида (находится в конической колбе), перемешайте смесь и внесите в колбу 3.00 г глюкозы (уксусный ангидрид взят в избытке). С помощью пипетки Пастера добавьте 5 капель 30% раствора  $\text{HClO}_4$  в уксусной кислоте. После прибавления катализатора раствор может значительно разогреться.

Накройте смесь часовым стеклом и оставьте на 10 минут, время от времени перемешивая ее круговыми движениями. Вылейте реакционную смесь в стакан, содержащий 100 мл воды. Потрите стенку стакана стеклянной палочкой, чтобы началась кристаллизация, после чего оставьте смесь на 10 минут для полной кристаллизации. Отфильтруйте и промойте продукт двумя порциями воды по 10 мл, используя шприц с пористым полипропиленовым фильтром.

### Фильтрование с помощью пластикового шприца

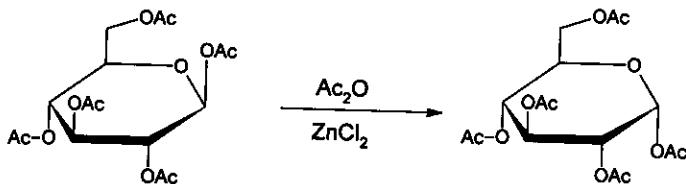


- Выньте поршень. Заполните шприц сверху первой порцией фильтруемой суспензии. При заполнении шприца нельзя достигать уровня бокового отверстия. Поместите поршень обратно в шприц.
- Закройте отверстие пальцем и опустите поршень до уровня отверстия, но не ниже.
- Откройте отверстие и поднимите поршень, не позволяя воздуху проходить через фильтр.
- Повторите стадии 2-3 несколько раз, чтобы выдавить жидкость.
- Повторяйте стадии 1-4 до тех пор, пока весь осадок не окажется на фильтре.
- Вдавите поршень до упора и удалите остатки жидкости.
- Повторяя стадии 1-4, промойте осадок два раза водой порциями по 10 мл.
- Вдавите поршень до упора для удаления остатков воды.
- Извлеките фильтр с продуктом из шприца. Для этого, закрыв боковое отверстие, выньте поршень. (При необходимости подталкивайте фильтр шпателем снизу).

- a) Перенесите весь продукт в открытую чашку Петри с вашим кодом. Оставьте чашку Петри на столе. Организаторы высушат продукт, взвесят его и проверят его чистоту.
- b) Рассчитайте теоретический выход (массу) продукта реакции в граммах. ( $M(C) = 12$  г/моль,  $M(O) = 16$  г/моль,  $M(H) = 1.0$  г/моль).

**Синтез пентаацетата  $\alpha$ -D-глюкопиранозы из пентаацетата  $\beta$ -D-глюкопиранозы**

Пентаацетат  $\alpha$ -D-глюкопиранозы может быть также получен из пентаацетата  $\beta$ -D-глюкопиранозы. Вы изучите ход этой реакции при помощи тонкослойной хроматографии.



В пробирку, содержащую 50 мг безводного  $ZnCl_2$  (предварительно взвешен), внесите 1.5 мл уксусного ангидрида. Туда же добавьте 100 мг пентаацетата  $\beta$ -D-глюкопиранозы (находится в пузырьке, подписанном "BPAG") и перемешивайте круговыми движениями до полного растворения. Перенесите три капли полученного раствора в пробирку Эппendorфа, добавьте в нее 0.5 мл метанола и сохраните ее для дальнейших опытов.

Поместите пробирку с реакционной смесью в термостат ( $70^\circ C$ ), расположенный под ближайшей тягой. Время от времени перемешивайте содержимое пробирки. Через 2, 5, 10 и 30 минут отбирайте по три капли реакционной смеси при помощи пипеток Пастера, быстро переносите каждый образец в новую пробирку Эппendorфа и немедленно добавляйте 0.5 мл метанола (метанол останавливает реакцию).

Аккуратно нанесите на пластинку для ТСХ отобранные образцы и стандартные растворы, необходимые для идентификации пятен. Пронумеруйте карандашом точки закола и элюируйте пластинку в смеси изобутилацетат / изоамилацетат (1:1). По окончании элюирования нагрейте пластинку при помощи фена (работайте под тягой!) для проявления пятен (окраска пятен стабильная). Если по какой-либо причине ТСХ не получилась, вы можете повторить ее, попросив у лаборанта вторую пластинку (без штрафных баллов).

- c) Зарисуйте вашу пластинку ТСХ в лист ответов и поместите ее в пластиковый пакет.
- d) Ответьте на вопросы в листе ответов, основываясь на результатах вашего эксперимента.

## Задание 2

**ВАЖНО:** Пипетка, которую вы будете использовать для выполнения этого задания, имеет две кольцевые метки. Для точного отбора аликовт выливайте раствор до **нижней метки!!!** Ни в коем случае не используйте для отбора аликовт весь раствор из пипетки!

Нерастворимый осадок образуется сразу же при добавлении гексацианоферрата(II) калия  $K_4[Fe(CN)_6]$  к раствору, содержащему ионы цинка. Вы должны определить стехиометрический состав осадка. При этом учитывайте, что он не содержит кристаллизационной воды.

Реакция осаждения протекает количественно и очень быстро, поэтому она может использоваться для титрования. Для определения точки эквивалентности можно применить редокс индикатор, но предварительно необходимо определить точную концентрацию раствора гексацианоферрата(II) калия  $K_4[Fe(CN)_6]$ .

### Приготовление раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ и определение его точной концентрации

В колбу Эrlenмейера с навеской  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$  ( $M = 422.41$  г/моль) добавьте немного воды, полностью растворите навеску и количественно перенесите полученный раствор в мерную колбу на 100.00 мл. Доведите раствор до метки водой и тщательно перемешайте. Аликовту полученного раствора  $K_4[Fe(CN)_6]$  объемом 10.00 мл перенесите в большую коническую колбу, добавьте 20 мл 1 М раствора серной кислоты и две капли раствора индикатора ферроина. Оттитруйте полученный раствор 0.05136 М раствором  $Ce^{4+}$ . Повторите титрование нужное число раз. Церий(IV) является сильным окислителем и в кислой среде восстанавливается до церия(III).

- Запишите в лист ответов объемы раствора  $Ce^{4+}$ , потраченные на титрование.
- Приведите уравнение реакции титрования. Рассчитайте массу исходной навески  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ .

### Взаимодействие ионов цинка с гексацианоферратом(II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$

В колбу для титрования перенесите аликовту 10.00 мл раствора  $K_4[Fe(CN)_6]$ , добавьте 20 мл 1 М раствора серной кислоты, три капли раствора индикатора (дифениламина) и две капли раствора  $K_3[Fe(CN)_6]$  (индикатор работает только в присутствии  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ). Медленно оттитруйте полученный раствор раствором  $Zn^{2+}$  до появления голубовато-фиолетового окрашивания. Повторите титрование нужное число раз.

- Запишите в лист ответов объемы раствора  $Zn^{2+}$ , потраченные на титрование.
- Объясните полученные вами результаты титрования, ответив на вопросы в листе ответов.
- Определите формулу осадка.

**Внимание:** имейте в виду, что даже идеально выполненное титрование может привести к результату, немного отличающемуся от стехиометрического состава.

## Задание 3

Внимание: Со всеми растворами работайте осторожно, поскольку они могут быть токсичными или едкими. Отходы выливайте только в специальные емкости для отходов, находящиеся под тягой.

Фен нагревает выходящий воздух до 500 °C. Не направляйте поток горячего воздуха на горючие материалы или на тело. Не дотрагивайтесь до нагретого сопла фена.

Перед нагреванием всегда помещайте кипелку в пробирку с жидкостью для предотвращения выброса раствора. Никогда не направляйте отверстие нагретой пробирки в сторону человека.

Вам выданы восемь неизвестных водных растворов. Каждый раствор содержит только одно вещество. Один и тот же ион может встречаться в нескольких растворах. Каждое вещество состоит только из одного катиона и одного аниона из приведенного ниже списка:

Катионы:  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$

Анионы:  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$

Вы можете использовать пробирки, фен для нагревания, дистиллированную воду, индикаторную бумагу. Никакие другие реактивы использовать нельзя. Информация о некоторых веществах есть в таблице растворимости на следующей странице.

Определите вещества в растворах 1-8.

**ВАЖНО:** Если вы не сможете однозначно идентифицировать катион или анион, предложите наиболее узкий набор возможных ионов, присутствующих в данной пробирке. (В этом случае вы можете заработать баллы, но не полные.)

### Примечания

Неизвестный раствор может содержать незначительное количество примесей, образующихся вследствие контакта раствора с воздухом. Массовая доля растворенного вещества в каждом из растворов равна примерно 5 %, поэтому осадки могут давать только основные компоненты, но не примеси. Иногда осадок образуется не сразу, поскольку некоторые вещества могут оставаться какое-то время в пересыщенном растворе. Не спешите делать выводы об отсутствии осадка, если он не образуется мгновенно при слиянии растворов; в некоторых случаях следует подождать 1-2 минуты. Будьте внимательны и фиксируйте все наблюдаемые признаки протекающей реакции.

Помните, что нагревание ускоряет все реакции, увеличивает растворимость большинства веществ и может вызывать реакции, которые не протекают при комнатной температуре.

**Таблица растворимости при 25 °C**

	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Sn <sup>4+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Sb <sup>3+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>																								
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3.6	↓			↓					↓	↓							1.0	↓	↓			↓	→
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	HR				HR					↓	↓								↓	↓		↓	↓	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>											↓	R												
F <sup>-</sup>	0.13	↓	0.5	↓	4.0	1.0	↓	(W)	(W)	↓	1.4	2.6	↓	1.6	↓				↓	0.16	↓	→		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>							0.21																	
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	HR	↓		↓	↓	↓	↓	↓	(W)	↓	(P)	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	↓			↓	↓	↓	↓	↓	(W)	↓	(P)	↓	↓	↓	↓	↓	↓	(Y)	↓	↓	↓	↓	↓	↓
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>		HR							(W)	(W)	(P)	↓	↓	↓	↓	↓	↓	(Y)	↓	↓	↓	↓	↓	↓
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>										1.0	HR	HR	↓	↓	HR	↓	↓	HR	↓	↓	HR	↓	↓	
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>		HR																						
Br <sup>-</sup>																								
I <sup>-</sup>																								

**Пустая клетка:** растворимое вещество (более 4 г на 100 г воды); ↓: нерастворимое вещество;

восстановительная реакция при комнатной температуре; R: окислительно-расщепление.

HR: при комнатной температуре растворимо, в горячем расщеплении осадка). Чистые обозначают растворимость в граммах вещества на 100 г воды и приведены только для малорастворимых веществ, у которых она составляет от 0.1 до 4. Цвета указаны только для тех осадков, окраска которых не совпадает с окрасками соответствующих гидратированных ионов: (B) = черный, (P) = пурпурный, (W) = белый, ((Y)) = бледно-желтый, (Y) = желтый.

Фамилия: \_\_\_\_\_

Код: LAT \_\_\_\_\_

## Задание 1

**10 баллов**

№	1a	1b	1c	1d	Задание 1
Очки	30	2	12	4	48

- a) Выход продукта в граммах. Заполняют организаторы.

- b) Рассчитайте теоретический выход продукта в граммах.

Расчеты:

Теоретический выход:

- c) Зарисуйте проявленную пластинку для ТСХ. На рисунке пронумеруйте точки закола и справа от рисунка напишите, какому образцу соответствует каждый номер.

Фамилия: \_\_\_\_\_

Код: LAT \_\_\_\_\_

d) Отметьте правильный ответ.

Реакция ацетилирования глюкозы – экзотермическая.

- a) Да
- b) Нет
- c) Невозможно ответить на основании проведенного эксперимента.

Реакция изомеризации пентаацетата  $\beta$ -D-глюкопиранозы может быть использована для получения чистого пентаацетата  $\alpha$ -D-глюкопиранозы.

- a) Да
- b) Нет
- c) Невозможно ответить на основании проведенного эксперимента.

Фамилия: \_\_\_\_\_

Код: LAT \_\_\_\_\_

## Задание 2

**15 баллов**

№	2а	2б	2с	2д	2е	Задание 2
Очки	25	4	25	6	5	65

- a) Объемы раствора  $\text{Ce}^{4+}$ , потраченные на титрование:

Принятое вами значение объема раствора  $\text{Ce}^{4+}$  ( $V_1$ ): \_\_\_\_\_ мл

- b) Уравнение окислительно-восстановительной (редокс) реакции, протекающей при титровании:

Расчет массы выданной вам навески  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  по результатам титрования:

Расчет:

Масса выданной навески  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $m$ ): \_\_\_\_\_ г

- c) Объемы раствора  $\text{Zn}^{2+}$ , потраченные на титрование:

Принятое Вами значение объема раствора  $\text{Zn}^{2+}$  ( $V_2$ ): \_\_\_\_\_ мл

Фамилия: \_\_\_\_\_

Код: LAT \_\_\_\_\_

d) Отметьте правильные ответы.

Дифениламин изменяет свою окраску в точке эквивалентности потому, что:

- а) концентрация ионов  $Zn^{2+}$  увеличивается
- б) концентрация ионов  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  уменьшается
- в) концентрация ионов  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  увеличивается
- г) индикатор высвобождается из комплекса.

В какой форме присутствует в растворе индикатор до достижения точки эквивалентности?

- а) Окисленной
- б) Восстановленной
- в) Координирован с ионом металла.

В начале титрования редокс-потенциал системы гексацианоферрат(II)–гексацианоферрат(III) меньше, чем редокс-потенциал индикатора дифениламина.

- а) Да
- б) Нет

e) Определите формулу осадка. Приведите расчеты.

Расчеты:

Формула осадка, принятая вами: \_\_\_\_\_

Замененные реактивы или посуда:

Подпись участника: \_\_\_\_\_

Подпись лаборанта: \_\_\_\_\_

Фамилия: \_\_\_\_\_

Код: LAT \_\_\_\_\_

## Задание 3

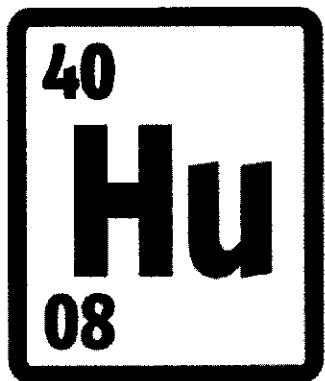
**15 баллов**

	Задание 3
Очки	108

Выполните весь эксперимент. На основании наблюдений сделайте выводы о содержимом каждой из пробирок. Только после этого заполните таблицу.

Если вы не сможете однозначно идентифицировать катион или анион, предложите наиболее узкий набор возможных ионов, присутствующих в данной пробирке. (В этом случае вы можете заработать баллы, но не полные.)

	1	2	3	4	5	6	7	8
Катион								
Анион								



LATVIA  
40. Starptaustiskā  
Ķīmijas olimpiāde

Praktiskie darbi

15. jūlijā 2008.  
Budapešta, Ungārija

# Instrukcija

- Darbam ir 10 uzdevumu lapas un kopā **5 atbilžu lapas** (8+4 1.un 2.uzd., + -2+1 3.uzd.)
- **1.un 2.uzdevums jāpabeidz 3 stundās.** Tad uz ūsu brīdi laboratorija būs jāatstāj, kamēr asistenti nomainīs traukus un vielas. **3. uzdevuma izpildīšanai dotas 2 stundas.**
- Darbu var uzsākt tikai pēc komandas „START”. Darbs nekavējoties jābeidz tūlīt pēc abu daļu „STOP” komandas. Aizkavēšanās par 3 minūtēm, novēdīs pie praktiskā darba anulēšanas.
- Jāievēro IChO drošības noteikumi. Visu laiku, kamēr atrodatis laboratorijā, jābūt aizsargbrillēm vai optiskajām brillēm, ja tādas nepieciešamas. Pipeti uzpildiet tikai ar baloniņu. Strādājot ar organiskajiem reāgentiem, jāuzvelk cimdi.
- Laboratorijas galvenais asistents brīdinās **TIKAI VIENREIZ**, ja neievēros drošības noteikumus. Otrajam pārkāpumam sekos aizliegums turpināt praktisko darbu, būs jāatstāj laboratorija, un par praktisko darbu nesaņems nevienu punktu.
- Nekautrējaties uzdot asistentam jautājumus par drošības noteikumiem, vai/ja nepieciešams iziet.
- Jālieto tikai izsniegtā pildspalva un kalkulators.
- Jāuzraksta **uzvārds un kods** uz visām atbilžu lapām. Lapas neatdalīt.
- Visiem rezultātiem jābūt ierakstītiem atbilžu lapās norādītajās vietās. Citur rakstītie rezultāti netiks vērtēti. Lapu otro pusī var izmantot piezīmēm.
- Darba laikā daži trauki būs jāizmanto atkārtoti, tie tuvākajā izlietnē kārtīgi jāizmazgā.
- Izlietotie 1.uzdevuma organiskie šķīdinātāji un visi 3.darba šķīdumi jāizlej konteineros, kas atrodas velkmē.
- Zīmīgo ciparu skaitam skaitliskajās atbildēs jāatbilst likumiem par eksperimenta klūdu un novērtēšanu. Neprasme veikt aprēķinus pareizi dos soda punktus, pat ja darba tehnika būs nevainojama.
- Vielas nepapildinās un laboratorijas piederumus neaizvietos. Katrs šāds gadījums, izņemot pirmo, dos **1 soda punktu** no kopējiem 40 punktiem praktiskajā darbā.
- Pabeidzot katru no darba daļām, visas atbilžu lapas jāieliek iedotajā aploksnē. To neaizlīmē.
- Ir pieejama darba oficiālā angļu valodas versija, ja tā būs nepieciešama precizēšanai.

# Piederumi

<b>Koplietošanā:</b>
Sildierīce, paredzēta 70 °C velkmē
Destilēts H <sub>2</sub> O, papildus uzpildīšanai
Lateksa cimdi (ja ir alergija, jautāt pēc cita veida)
Atkritumu konteineri 1.uzd. (organic liquids) un 3.uzd. (all liquids)
Konteiners saplēstajiem traukiem un kapilāriem
<b>Uz katra galda</b>
Cimdi
Karsētājs
Markieris
Zīmulis un lineāls
Hronometrs, ja nepieciešams jautāt, kā lietot. (Var ņemt līdz.)
Pincete
Lāpstiņa
Stikla nūjiņa
Keramikas plāksne
Papīra salvetes
Strūklenē ar destilētu ūdeni
9 Ependorfi putoplasta paliktnī
PSH plāksnīte aiztaisītā maisiņā
Plastmasas šķirce (100 cm <sup>3</sup> ) ar polietilēna filtru
Pipešu uzpildītājs
14 gradētas Pastēra pipetes
Petri trauciņš ar daļīnieka kodu
Birete
Statīva un turētājs
Pipete (10 cm <sup>3</sup> )
2 vārglāzes (400 cm <sup>3</sup> )
Vārglāze un ar pulksteņstiklu, kurā ir filtrpapīps hromatogrāfijai (PSH)
10 kapilāri
2 graduēti cilindri (25 cm <sup>3</sup> )
3 Erlenmeijera kolbas (200 cm <sup>3</sup> )
Vārglāze (250 cm <sup>3</sup> )
2 vārglāzes (100 cm <sup>3</sup> )
Piltuve
Mērkolba (100 cm <sup>3</sup> )
30 mēģenes statīvā*
Indikatorpapīrs un pH skala*
Koka mēģenu turētājs*
2 mēģenu aizbāžņi*

\* Izdalīs tikai 3.uzdevumam

# Vielas

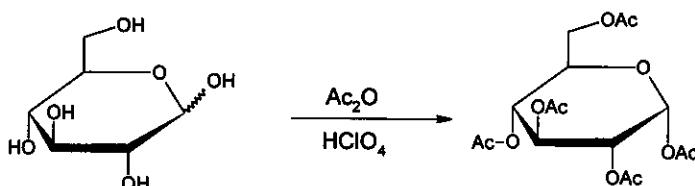
Komplekti 4-6 dalībniekiem	R apzīmējums	S apzīmējums
0.025 mol/dm <sup>3</sup> feroīna šķīdums	52/53	
0.2 % difenilamīns, (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH šķīdums konc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	23/24/25-33-35- 50/53	26-30-36/37-45- 60-61
0.1 mol/dm <sup>3</sup> K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] šķīdums	32	
Pumeka gabaliņi		
<b>Uz katra galda:</b>		
50 mg bezūdens ZnCl <sub>2</sub> mazā mēģenē putoplasta turētājā ar kodu	22-34-50/53	36/37/39-26-45- 60-61
100 mg β-D-glikopiranozes pentaacetāts, apzīm. BPAG		
3.00 g bezūdens glikoze, C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> , nosvērta trauciņā		
(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O Erlenmeijera (12 cm <sup>3</sup> ) trauciņā	10-20/22-34	26-36/37/39-45
(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O.10 cm <sup>3</sup> trauciņā	10-20/22-34	26-36/37/39-45
CH <sub>3</sub> COOH, 15 cm <sup>3</sup> trauciņā	10-35	23-26-45
CH <sub>3</sub> OH, 10 cm <sup>3</sup> trauciņā	11-23/24/25-39	7-16-36/37-45
30 % HClO <sub>4</sub> šķīdums CH <sub>3</sub> COOH, 1 cm <sup>3</sup> trauciņā	10-35	26-36/37/39-45
1:1 izobutilacetāts – isoamilacetāts, 20 cm <sup>3</sup> trauciņā, apzīm. ELUENT	11-66	16-23-25-33
kristāliska K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ].3H <sub>2</sub> O paraugs ar kodu mazā kolbiņā	32	22-24/25
ZnSO <sub>4</sub> šķīdums 200 cm <sup>3</sup> , ar kodu un koncentrāciju	52/53	61
0.05136 mol/dm <sup>3</sup> Ce <sup>4+</sup> šķīdums (80 cm <sup>3</sup> )	36/38	26-36
1.0 mol/dm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> šķīdums (200 cm <sup>3</sup> )	35	26-30-45
Paraugu šķīdumi 3.uzdevumam (izdalīs pirms 3.uzd.)	1-26/27/28-32-35- 50/53	24/25-36/39-61

# Risk and Safety Phrases

<b>Indication of Particular Risks</b>			
1	Explosive when dry	33	Danger of cumulative effects
10	Flammable	34	Causes burns
11	Highly Flammable	35	Causes severe burns
22	Harmful if swallowed	39	Danger of very serious irreversible effects
32	Contact with concentrated acids liberates very toxic gas		
<b>Combination of Particular Risks</b>			
20/22	Harmful by inhalation and if swallowed	36/38	Irritating to eyes and skin
23/24/25	Toxic by inhalation, in contact with skin and if swallowed	50/53	Very toxic to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment
26/27/28	Very Toxic by inhalation, in contact with skin and if swallowed	52/53	Harmful to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment
<b>Indication of Safety Precautions</b>			
7	Keep container tightly closed	30	Never add water to this product
16	Keep away from sources of ignition - No smoking	33	Take precautionary measures against static discharges
22	Do not breathe dust	36	Wear suitable protective clothing
23	Do not breathe fumes/vapour	45	In case of accident or if you feel unwell, seek medical advice immediately (show label where possible)
25	Avoid contact with eyes	60	This material and/or its container must be disposed of as hazardous waste
26	In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice	61	Avoid release to the environment.
<b>Combination of Safety Precautions</b>			
24/25	Avoid contact with skin and eyes	36/37/39	Wear suitable protective clothing, gloves and eye/face protection
36/37	Wear suitable protective clothing and gloves		

# 1. Uzdevums

## $\alpha$ -D-glikopiranozes pentaacetāta sintēze

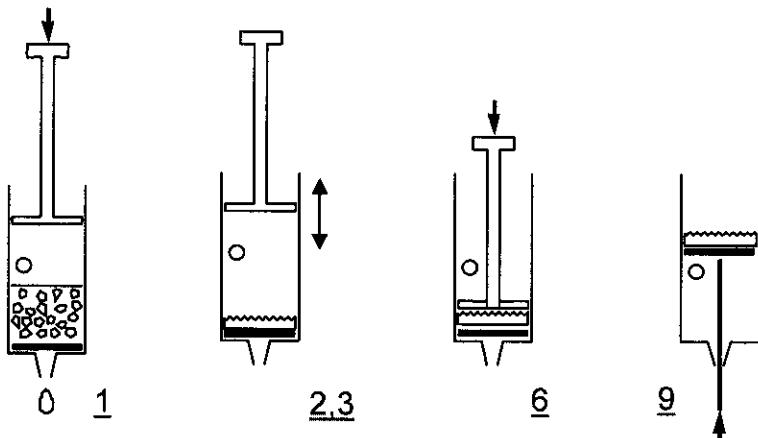


Uzmanību: Jālieto cimdi, strādājot ar etiķskābi un etiķskābes anhidrīdu. Jāpaziņo laboratorijas asistentam, ja kāds no reaģentiem izlija vai izšķakstījās.

Pie  $12\text{ cm}^3$  etiķskābes anhidrīda pievieno  $12\text{ cm}^3$  tīras etiķskābes (atrodas Erlenmeijera kolbā) un sajauc, tad pievieno 3.00 g glikozes (acetanhidrīds ir pārākumā). Ar Pastēra pipeti pievieno 5 pilienus 30%  $\text{HClO}_4$  etiķskābē šķīduma. Pēc katalizatora pievienošanas reakcijas maisījums var ievērojami uzsilt.

Āauj nosegtam maisījumam stāvēt 10 minūtes, to laiku pa laikam sakratot. Izlej reakcijas maisījumu vārglāzē ar  $100\text{ cm}^3$  ūdens. Parīvē vārglāzes sienu ar stikla nūjiņu, lai veicinātu kristalizāciju, un āauj kristalizēties 10 minūtes. Izmantojot šprici un porainu polipropilēna filtrējošo disku,nofiltrē un izmazgā produktu divas reizes ar  $10\text{ cm}^3$  ūdens.

### Filtrēšana ar plastmasas šprici

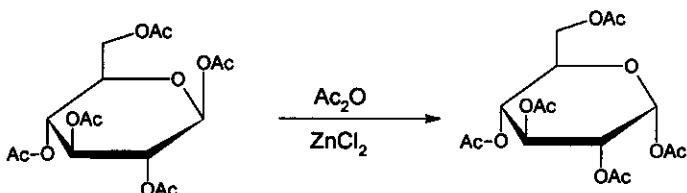


- Izņem virzuli no šprices. No augšas uzpilda šprici ar filtrējamo suspensiju. Šprici var uzpildīt līdz cauruma līmenim. Ievieto virzuli.
- Noslēdz caurumu ar pirkstu un bīda virzuli līdz cauruma līmenim.
- Atver caurumu un paceļ virzuli. Neļauj gaisam iet caur filtru.
- Atkārto soļus 2-3, lai izspiestu šķīdumu no šprices.
- Atkārto soļus 1-4 līdz viss produkts ir pārnests uz filtra.
- Saspiež nogulsnes ar virzuli, lai izspiestu šķīdumu.
- Mazgā produktu divas reizes ar  $10\text{ cm}^3$  ūdens, atkārtojot soļus 1-4.
- Saspiež nogulsnes ar virzuli, lai izspiestu ūdeni.
- Noslēdz caurumu un izņem virzuli, lai paceltunofiltrētas nogulsnes. (Piepalīdz ar lāpstīju).

- a) Novieto produktu Petri trauciņā apzīmētā ar kodu. Atstāj to uz galda darba vietā. Organizatori to izžāvēs, nosvērs un pārbaudīs produkta tīribu.
- b) Izrēķina produkta teorētisko iznākumu (masu) gramos. ( $M(C) = 12 \text{ g/mol}$ ,  $M(O) = 16 \text{ g/mol}$ ,  $M(H) = 1.0 \text{ g/mol}$ )

**$\alpha$ -D-glikopiranozes pentaacetāta sintēze no  $\beta$ -D-glikopiranozes pentaacetāta**

Alternatīva  $\alpha$ -D-glikopiranozes pentaacetāta sintēze sākas no viegli pieejama  $\beta$ -D-glikopiranozes pentaacetāta. Šajā darbā jāpēta reakcijas kinētika ar plānslāņa hromatogrāfiju.



Pievieno  $1.5 \text{ cm}^3$  etiķskābes anhidrīda pie  $50 \text{ mg}$  bezūdens  $\text{ZnCl}_2$  (nosvērta masa mēgenē). Pievieno  $100 \text{ mg}$  tīra  $\beta$ -D-glikopiranozes pentaacetāta (BPAG), samaisa līdz tas izšķīst. Pārnes trīs pilienus šī šķīduma Ependorfā, pievieno  $0.5 \text{ cm}^3$  metanola un saglabā šķīdumu.

Novieto mēgeni sildierīcē velkmē, kas ir tuvākā darba vietai. Novieto mēgeni sildīšanas blokā, kura temperatūra ir nostādīta uz  $70^\circ\text{C}$ . Ik pēc brīža sajauc mēgenes saturu.

Reakcijas gaitā ar Pastēra pipeti paņem trīs pilienus parauga no reakcijas maisījuma pēc  $2, 5, 10$ , un  $30$  minūtēm. Nekavējoties sajauc katru paraugu ar  $0.5 \text{ cm}^3$  metanola, lai apstādinātu reakciju Ependorfā.

Lai izpētītu reakcijas kinētiku, sagatavo silikagela PSH plāksni ar pagatavotiem paraugiem. Vielu identificēšanai, uznes uz PSH plāksnes nepieciešamās standartvielas. Atzīmē plankumus ar zīmuli, attīsta plāksni izobutilacetāta/ izoamilacetāta (1:1) eluentā. Izžāvē plāksni ar fēnu (velkmes skapī!), lai vizualizētu plankumus (krāsas ir stabilas). Nepieciešamības gadījumā pareizai izvērtēšanai, var paprasīt papildus plāksni, punkti netiks noņemti.

- c) Nokopē plāksni atbilžu lapā un jeliek plāksni apzīmētā plastmasas maisījā.
- d) Interpretē eksperimentālos rezultātus, atbildot uz jautājumiem atbilžu lapā.

## 2. Uzdevums

**Piezīme.** Pipetei ir divas graduēšanas atzīmes. Lai nomērītu precīzu tilpumu, jāapstājas pie otrās atzīmes. Neizliet visu tilpumu.

Pievienojot heksacianoferātu(II),  $K_4[Fe(CN)_6]$  pie šķīduma, kas satur cinka jonus, tūlīt veidojas nešķistošas nogulsnes. Jānosaka sastāvs stehiomētriskām nogulsnēm, kas nesatur kritizācijas ūdeni.

Reakcija ir kvantitatīva un tik ātra, ka to var izmantot titrēšanā. Titrēšanas beigu punktu var noteikt ar redoks indikatoru. Vispirms ir jānosaka kālija heksacianoferāta(II) šķīduma koncentrācija.

### **$K_4[Fe(CN)_6]$ šķīduma pagatavošana un tā precīzas koncentrācijas noteikšana**

Izšķīdina  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$  ( $M = 422.41$  g/mol) paraugu mazā Erlenmeijera kolbijā un kvantitatīvi pārnes  $100.00\text{ cm}^3$  mērkolbā. Nem  $10.00\text{ cm}^3$  heksacianoferāta(II) šķīduma, pievieno  $20\text{ cm}^3 1\text{ mol/dm}^3$  sērskābes un divus pilienus feroīna indikatora. Titrē ar  $0.05136\text{ mol/dm}^3 Ce^{4+}$  šķīdumu. Titrēšanu atkārto tik reizes, cik nepieciešams. Cērijs(IV) ir stiprs oksidētājs skābā vidē un reducējas par Ce(III).

- Norādīt patērētā  $Ce^{4+}$  šķīduma tilpumus.
- Uzrakstīt titrēšanas reakcijas vienādojumu. Cik liela ir  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$  masa dotajā paraugā?

### **Cinka jonu reakcija ar kālija heksacianoferātu(II)**

Nem  $10.00\text{ cm}^3$  heksacianoferāta(II) šķīduma un pievieno  $20\text{ cm}^3 1\text{ mol/dm}^3$  sērskābes šķīduma. Pievieno trīs pilienus difenilamīna indikatora un divus pilienus  $K_3[Fe(CN)_6]$  šķīduma. Indikators darbojas tikai tajā gadījumā, ja paraugs satur nedaudz heksacianoferāta(III) jonus,  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ . Lēni titrē ar cinka jonus saturošo šķīdumu. Titrēšanu turpina līdz parādās zili violēta krāsa. Titrēšanu atkārto tik reizes, cik nepieciešams.

- Norādīt patērēto cinka šķīduma tilpumu.
- Atzīmēt pareizās atbildes, kas raksturo titrēšanu.
- Noteikt nogulšņu formulu.

**Piezīme:** Labākajam novērtējumam punktos nav nepieciešams rezultāts, kas atbilst teorētiskajiem lielumiem.

### 3. Uzdevums

**Piezīme:** Nosakāmie šķīdumi var būt toksiski un kairinoši. Tos jāizlej tikai atbilstošajos konteineros.

No karsētāja izpūstais gaiss sasilst līdz 500 °C. Nevirzīt tiešu gaisa plūsmu uz degošiem materiāliem un ķermenja daļām. Jābūt uzmanīgam ar karsto sprauslu.

Katrre reizi šķīdumā jāieliek jauns pumeka gabaliņš, lai nenotiktu šķīduma izšķakstīšanās. Karsējamās mēģenes valējo galu neturēt pret dalībnieku.

Doti astoņi nezināmi šķīdumi. Katrs šķīdums satur tikai vienu savienojumu. Daži joni var atkārtoties vairākos šķīdumos. Katrs šķīdums sastāv no viena veida katjona un viena veida anjona no sekojoša saraksta:

**Katjoni:** H<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>

**Anjoni:** OH<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>, HS<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>

Nosacīšanā jāizmanto tikai mēģenes, karsēšanas ierīce, destilēts ūdens un pH indikatoru papīri.

**Jānosaka savienojumi šķīdumos 1-8.** Anjonu noteikšanā var izmantot nākošajā lapā esošo šķīdības tabulu. Ja neizdodas viennozīmīgi noteikt jonu, tad var izvēlēties tuvāko variantu.

**Piezīmes:**

Nosakāmie šķīdumi var saturēt nedaudz piemaisījumu, kas veidojas gaisa iedarbībā. Visu šķīdumu koncentrācija ir ap 5 % masas daļas, tāpēc galvenais savienojums veido labi saskatāmas nogulsnes. Jāņem vērā, ka dažos gadījumos nogulsnes neveidojas uzreiz, dažkārt savienojumi var palikt pārsātināta šķīduma veidā, tāpēc nevajag izdarīt pārsteidzīgus un neapdomīgus secinājumus. Kur nepieciešams, jānogaida 1-2 minūtes. Vienmēr uzmanīgi jānovēro visas reakcijas pazīmes. Jāņem vērā, ka karsēšana veicina visus procesus un palielina lielākas daļas vielu šķīdību, var sākties tādas reakcijas, kas parastajā temperatūrā nenotiek.

## Šķīdības tabula pie 25 °C

	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Sn <sup>4+</sup>	Sb <sup>3+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>														HR		1.0	↓	↓					↓
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		3.6	↓				↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓					↓
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	HR			HR				↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓					↓
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>																							
F <sup>-</sup>	0.13	↓	0.5			↓	4.0	1.0		↓	1.4	2.6	↓	1.6	↓		↓	0.16	↓	↓			
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>						0.21										↓	0.84	↓					
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	HR	↓		↓	↓		↓	↓	↓	↓	↓	(W)	(P)	↓	↓	↓	↓	↓					↓
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		↓		↓	↓		↓	↓	↓	↓	↓	(W)	(W)	(P)	↓	↓	↓	↓	↓				↓
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>						HR	1.0	HR	HR	↓	HR	(W)	↓	↓	HR	↓	↓	↓	↓	HR	↓	↓	
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>							2.1																
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HR							HR	↓	R		HR				0.91	R	R					
Br <sup>-</sup>																							
I <sup>-</sup>														R	↓	R							

Tukšs laukums: šķīstoša viela ↓: Nešķīstoša viela R: Redoks reakcija istabas temperatūrā

HR: Šķīstoša viela istabas temperatūrā. Karstā šķīdumā noris reakcija ar novērojumu efektu (nav noteikti nogulsnēšanās reakcija).

Šķīdība g (viela) / 100 g ūdens. Parādīti tikai precīzi dati šķīdības robežas no 0.1 līdz 4.

Nogulsnu krāsām: (B) = melns, (P) = sārts, (W) = balts, ((Y)) = gaiši dzeltens, (Y) = dzeltens.

# **1. Uzdevums**

**10 % no kopējā punktu skaita**

1a	1b	1c	1d	1. uzd.
30	2	12	4	48

- a) Produkta iznākums g, nosaka organizatori:

- b) Produkta teorētiskais iznākums (g).

Teorētiskais iznākums:

- c) Uzskicē PSH plāksni un atstāj plāksni uz galda tālākai novērtēšanai,

d) Interpretē eksperimentu un atzīmē pareizu atbildi.

Glikozes acetilēšanas reakcija ir eksotermiska.

- a) Jā
- b) Nē
- c) Nav iespējams izlemt, balstoties uz šiem eksperimentiem.

$\beta$ -D-glikopiranozes pentaacetāta izomerizācijas reakciju var izmantot tīra  $\alpha$ -D-glikopiranozes pentaacetāta iegūšanai.

- a) Jā
- b) Nē
- c) Nav iespējams izlemt, balstoties uz šiem eksperimentiem.

## 2.Uzdevums

15 % no kopējā punktu skaita

2a	2b	2c	2d	2e	2.uzd.
25	4	25	6	5	65

a) Patērētais Ce<sup>4+</sup> tilpums:

Vidējais patērētais tilpums ( $V_1$ ):

Parauga masas aprēķini:

K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O masa ( $m$ ):

Vidējais patērētais tilpums ( $V_2$ ):

c) Patērētais cinka šķīduma tilpums:

d) Atzīmē pareizo atbildi.

Difenilamīns maina krāsu titrēšanas beigu punktā

- a) tāpēc, ka palielinās Zn<sup>2+</sup> jonu koncentrācija.
- b) tāpēc, ka samazinās [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> jonu koncentrācija.
- c) tāpēc, ka palielinās [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> jonu koncentrācija.
- d) indikators izdalās no kompleksa.

Kurā formā ir indikators pirms titrēšanas beigu punkta?

- a) Oksidētā
- b) Reducētā
- c) Kompleksā ar metāla jonu

Titrēšanas sākumā redoks potenciāls sistēmai heksacianoferāts(II) -heksacianoferāts(III) ir zemāks nekā difenilamīna indikatora redoks potenciāls.

- a) Pareizi
- b) Nepareizi

e) Nogulšņu formulas noteikšana. Parādīt aprēķinus.

Nogulšņu formula:

Papildināts vai nomainīts:

Dalībnieka paraksts:

Asistenta paraksts:

## **3.uzdevums**

**15 % no kopējā punktu skaita**

3.uzd.
108

Pēc visu novērojumu veikšanas jāaizpilda tikai šī tabula.

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
<b>Katjons</b>								
<b>Anjons</b>								