

19 – 29 июля 2018 года
Братислава, СЛОВАКИЯ
Прага, ЧЕШСКАЯ РЕСПУБЛИКА

www.50icho.eu

ПОДГОТОВИТЕЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ: ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ



50^{ая} МХО 2018

Международная химическая олимпиада
СЛОВАКИЯ & ЧЕШСКАЯ РЕСПУБЛИКА

НАЗАД К ИСТОКАМ

Перевод: А.К.Гладилин, химический факультет МГУ.



Содержание

Авторы	2
Темы повышенной сложности	2
Правила безопасности	3
Задача P1. Определение состава металлической руды	4
Задача P2. Определение состава карбонатной породы	8
Задача P3. Определение и идентификация органических кислот.....	11
Задача P4. Химический осциллятор и энергии активации	16
Задача P5. Кинетика распространения фронта химической волны	20
Задача P6. Разделение кислых, основных и нейтральных органических соединений.....	23
Задача P7. Восстановление по Меервейну-Понндорфу-Верлею	28
Задача P8. Превращение лекарства в подсластитель.....	32



Авторы

Ambroz Almássy	Comenius University in Bratislava
Iveta Kmentová	Comenius University in Bratislava
Elena Kulichová	Secondary Chemical School in Nováky
Pavel Májek	Slovak Technical University in Bratislava
Erik Szabó	Comenius University in Bratislava
Pavol Tarapčík	Slovak Technical University in Bratislava
Matej Žabka	Comenius University in Bratislava

Под редакцией

Petra Ménová	University of Chemistry and Technology, Prague
Martin Putala	Comenius University in Bratislava

Темы повышенной сложности

1. *Методы и приемы в органическом синтезе:* тонкослойная хроматография, фильтрование и высушивание осадков
2. *Экстракция при помощи несмешивающихся растворителей*

Примечание

Во время практического тура участники НЕ будут:

- Определять температуру плавления
- Использовать роторный испаритель
- Работать на спектрофотометре
- Иметь дело или нарабатывать соединения, чувствительные к влажности (пользоваться шприцами и баллонами)
- Осуществлять колоночную хроматографию

Задачи P4 и P5, посвященные колебательным реакциям Белоусова-Жаботинского (BZ), приведены исключительно в связи с юбилеем. Школьников не следует специально готовить по данной или другим химическим колебательным реакциям.



Safety

Participants in the Olympiad must be prepared to work in a chemical laboratory and be aware of all relevant rules and safety procedures. The organizers will strictly enforce the safety rules given in *Appendix A* of the IChO Regulations during the Olympiad.

The Preparatory Problems are designed to be carried out in properly equipped chemical laboratories under competent supervision **only**. We did not include specific and detailed safety and disposal instructions as regulations are different in each country. Mentors must carefully adapt the problems accordingly.

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

Definition of GHS hazard statements

Physical hazards

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

Health hazards

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

Environmental hazards

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



Задача Р1. Определение состава металлической руды

Словакия имеет богатую историю горного дела. Начиная со Средневековья, золотую, серебряную и медную руды добывали в Кремнице, Баньска Быстрице и особенно в Баньска Стявнице, где породы потухшего стратовулкана богаты минеральными рудами. Развитие горного дела в Словакии привело к значимому технологическому прогрессу. В 1763 г. в Баньска Стявнице была образована Академия горного дела и лесного хозяйства, являющаяся одним из старейших технических образовательных институтов Европы. Одним из выдающихся подразделений Академии стал химический факультет, где студенты имели возможность ставить эксперименты в реальных лабораториях.

В этой задаче Вам предстоит определить концентрацию меди и цинка в растворе,

полученном разложением и обработкой полиметаллической руды.



Рис. Р1. Академия горного дела и лесного хозяйства в Баньска Стявнице.

Реактивы и химикаты

- Переваренный водный образец руды, содержащий Zn^{2+} и Cu^{2+} , 50 см³
- Сильная катионообменная смола в H⁺ форме, Dowex 50 или аналог, 15 см³
- 0.1 М стандартный раствор гидроксида натрия, 200 см³
- 0.05 М стандартный раствор Cu^{2+} , 50 см³
- 2 М раствор соляной кислоты, 200 см³
- 0.15 М стандартный раствор динатриевой соли EDTA, 200 см³
- 25% водный раствор аммиака (масс. %), 50 см³
- 6% раствор пероксида водорода (масс. %), 1 см³
- 0.25 М раствор оксалата аммония, 100 см³
- Буферный раствор (35 см³ 25% раствора аммиака (масс. %) и 5.4 г хлорида аммония, доведенного водой до 100 см³)
- Индикаторы: раствор метилового красного, универсальная pH-индикаторная бумага, мурексид (индикатор в твердой смеси), Эриохромовый черный Т (индикатор в твердой смеси)

Формула	Название	Состояние	Безопасность
NaOH	Гидроксид натрия	Водный раствор	H314
HCl	Соляная кислота	Водный раствор	H314, H318
CuSO ₄ · 5H ₂ O	Сульфат меди, пентагидрат	Водный раствор	H302, H315, H410
NH ₃	Аммиак	Водный раствор	H314, H400
C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₈ Na ₂ · 2H ₂ O	Динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, дигидрат	Водный раствор	H302, H315, H319, H335



$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	Оксалат аммония	Водный раствор	H302, H312
NH_4Cl	Хлорид аммония	Твердый	H302, H319
H_2O_2	Пероксид водорода	Водный раствор	H271, H302, H314, H333, H402
$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_7\text{SNa}$	Эриохромовый черный Т	Твердый	H319
$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_6$	Мурексид	Твердый	Not classified
$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$	Метиловый красный	Раствор	H225, H319, H371

Оборудование и посуда

- Лабораторный штатив с зажимом для бюреток
- Мерные колбы, 250 см³ (1) и 100 см³ (4)
- Колбы для титрования, 250 см³ (3)
- Бюретка, 25 см³
- Пипетки, 5, 10, 25 и 50 см³ с пипетатором
- Спектрофотометр с кюветами (2, $l = 1$ см)
- Ионообменная хроматографическая колонка (диаметр ~ 1.5 см)
- Электроплитка

Методика

I. Алкалиметрическое и фотометрическое определение концентраций ионов металлов

При пропускании раствора, содержащего ионы меди и цинка, через колонку с катионообменной смолой, ионы металлов связываются с носителем, что сопровождается высвобождением эквивалентного количества ионов H^+ в элюат. Один из этих ионов образует окрашенные частицы, что обуславливает возможность его спектрофотометрического определения в смеси.

1. Заполните колонку сильным катионообменником. Высота слоя носителя в колонке должна составлять 12–15 см (рекомендуемый объем носителя – 10–15 см³).
2. Внесите в колонку 50 см³ 2 М соляной кислоты и пропустите ее через колонку со скоростью 2 капли в секунду. Проводите элюирование до тех пор, пока уровень раствора не окажется чуть выше верхнего края носителя. Вылейте элюат. Промывайте колонку с той же скоростью элюирования деионизированной водой до установления нейтрального pH в элюате (проверяйте pH в каплях элюата при помощи pH индикаторной бумаги). Доведите уровень раствора в колонке так, чтобы он оказался чуть выше верхнего края носителя. Колонка готова для использования в H^+ -цикле.
3. Внесите в колонку 10.00 см³ (V) раствора образца и доведите уровень раствора в колонке так, чтобы он оказался чуть выше верхнего края носителя. Промойте колонку деионизированной водой со скоростью 2 капли в секунду, соберите элюат в 250 см³ (V_{el}) мерную колбу. Когда колба наполнится наполовину, проверьте pH в капле элюата. Если $\text{pH} = 7$, ионный обмен окончен; если $\text{pH} < 7$, продолжайте промывать колонку. После достижения нейтрального pH, доведите уровень жидкости в колбе до метки деионизированной водой.
4. Алкалиметрическое титрование: Перенесите пипеткой 50.00 см³ (V_{iat}) собранного элюата в колбу для титрования и добавьте индикатор метиловый красный. Титруйте смесь стандартным раствором гидроксида натрия до первых признаков изменения окраски индикатора (V_{2at}). Повторите титрование необходимое число раз.



5. Приготовьте два разбавленных стандартных раствора Cu^{2+} , содержащих аммиак: перенесите пипеткой 5.00 и 10.00 см^3 стандартного раствора Cu^{2+} в две различные 100 см^3 мерные колбы. Добавьте по 10 см^3 раствора аммиака в каждую колбу и доведите смеси до метки деионизированной водой. Подпишите колбы в соответствии с концентрациями приготовленных растворов как C_{\min} и C_{\max} .
6. Перенесите пипеткой 25.00 см^3 (V_{orig}) раствора образца в 100 см^3 (V_{dil}) мерную колбу и доведите деионизированной водой до метки. Перенесите пипеткой 5.00 см^3 (V_{pip}) полученного раствора в другую 100 см^3 (V_x) мерную колбу. Добавьте 10 см^3 раствора аммиака и доведите водой до метки.
7. Измерьте поглощение разбавленных стандартных растворов (A_{\min} и A_{\max}) и раствора образца (A_x) при соответствующей длине волны, соблюдая правила работы на спектрофотометре. Используйте деионизированную воду в качестве раствора сравнения.

Примечание: Катион Cu^{2+} образует координационный ковалентный комплекс с аммиаком, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Частицы данного комплекса интенсивно поглощают свет в видимой области $550\text{--}650 \text{ нм}$. Максимум поглощения лежит в интервале $600\text{--}620 \text{ нм}$, (номинально равен 610 нм).

II. Ионообменное разделение и комплексометрическое титрование

Ионообменные смолы могут захватывать из раствора ионы меди и цинка, как описано в части I. При последующем прохождении через колонку оксалата аммония из нее выходит комплекс меди с оксалатом, а ионы цинка в данных условиях остаются связанными с колонкой. Ионы цинка выводят из колонки, пропуская через нее сильную кислоту. В дальнейшем катионы могут быть определены по отдельности титрованием с EDTA.

1. Повторите стадии 1, 2 и 3, как описано в части I.
2. Удаление ионов Cu^{2+} : промойте колонку 60 см^3 раствора оксалата аммония (элюат No. 1).
3. Удаление ионов Zn^{2+} : промойте колонку 50 см^3 раствора соляной кислоты (элюат No. 2).
4. Определение меди комплексометрическим титрованием с EDTA: добавьте 6–7 капель раствора пероксида водорода к элюату No. 1 и кипятите смесь в течение 10 мин. Далее охладите и добавьте индикатор мурексид, нейтрализуйте раствором аммиака и титруйте стандартным раствором EDTA до перехода окраски с желтой на розово-фиолетовую. Окраска индикатора зависит от количества мурексида, концентрации ионов меди и pH. Нейтрализацию следует вести аккуратно, поддерживая желтый цвет раствора. Если раствор окрашен в зеленовато-желтый цвет, разбавьте его и подождите 1–2 мин до появления желтой окраски. Если раствор не выглядит чисто-желтым (цвета ржавчины или серый) до достижения конечной точки титрования, добавьте несколько капель раствора аммиака и титруйте до перехода окраски из желтой в розово-фиолетовую. Переход цвета в конечной точке титрования будет резким, если титрование проведено правильно.
5. Определение цинка комплексометрическим титрованием с EDTA: нейтрализуйте кислый элюат No. 2 раствором аммиака. Титруйте стандартным раствором EDTA, фиксируя переход окраски индикатора Эриохромового черного Т с винно-красной на синюю. Если цвет меняется на фиолетовый до достижения конечной точки, нагрейте



смесь до 40–50 °С. Если цвет переходит в синий, титрование окончено (то есть конечная точка была достигнута), если нет, продолжайте титровать до проявления синей окраски.

Анализ данных и вопросы

I. Алкалиметрическое и фотометрическое определение концентраций ионов металлов

P1.1 Запишите уравнения реакций, протекающих:

- при катионном обмене между раствором образца и смолой в H⁺-цикле (используйте обозначение {R-H}(s), где (s) указывает на твердофазное состояние смолы),
- в конечной точке титрования (используйте обозначения HInd и Ind⁻).

P1.2 Объясните, почему смолу необходимо промыть деионизированной водой перед началом ионного обмена.

P1.3 Объясните роль аммиака в спектрофотометрическом определении меди.

P1.4 Объясните выбор стандартных концентраций раствора Cu²⁺ в спектрофотометрическом эксперименте.

P1.5 Рассчитайте концентрации обоих катионов в образце (в моль·дм⁻³).

II. Ионообменное разделение и комплексометрическое титрование

P1.6 Запишите уравнения реакций, описывающих высвобождение ионов Cu²⁺ и Zn²⁺ из ионообменной смолы.

P1.7 Объясните роль пероксида водорода на стадии II.4.

P1.8 Рассчитайте количество молей каждого катиона в 10.00 см³ образца.



Задача Р2. Определение состава карбонатной породы

Словакия – не имеющая выходов к морю центральноевропейская страна с горными районами на севере и плоской равниной на юге. Горы, являющиеся частью Карпат, включают разнообразные геологические структуры: древние вулканические породы, альпийский гранит и осадочные породы, в основном, кальцит (CaCO_3) и доломит ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) с примесями анкерита ($\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$). Эти карбонатные минералы описываются общей формулой $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$. Вам выдан образец доломитовой породы, содержащей доломит в качестве основного компонента, а также некоторое количество кальцита, анкерита и инертных компонентов.



Рис. Р2. Краснохорская пещера в доломитовом регионе Словацкий Карст занесена в Книгу рекордов Гиннеса, поскольку в ней находится самый большой сталагмит (примерно 12 м в диаметре и 32.7 м в высоту). В Словакии обнаружено более 2400 пещер, из них исследовано более 400, а 18 открыты для туристов.

Реактивы и химикаты

- Порошкообразный образец, ~ 1 г (точная навеска)
- 3 М раствор соляной кислоты, 10 см³
- 2 М раствор гидроксида натрия, 50 см³
- 25% водный раствор аммиака (масс. %), 50 см³
- 4 М раствор хлорида аммония, 50 см³
- 30%раствор пероксида водорода (масс. %), 5 см³
- 5 М стандартный раствор динатриевой соли EDTA, 200 см³
- Индикаторы: раствор метилового красного, раствор сульфосалициловой кислоты (5%, масс. %), Эриохромовый черный Т (индикатор в твердой смеси), мурексид (индикатор в твердой смеси), универсальная рН-индикаторная бумага

Формула	Название	Состояние	Безопасность
HCl	Соляная кислота	Водный раствор	H314, H318
NaOH	Гидроксид натрия	Водный раствор	H314
NH ₃	Аммиак	Водный раствор	H314, H400
NH ₄ Cl	Хлорид аммония	Водный раствор	H302, H319
H ₂ O ₂	Пероксид водорода	Водный раствор	H271, H302, H314, H333, H402
C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₈ Na ₂ ·2H ₂ O	Динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, дигидрат	Водный раствор	H302, H315, H319, H335



$C_{20}H_{12}N_3O_7SNa$	Эриохромовый черный Т	Твердый	H319
$C_8H_8N_6O_6$	Мурексид	Твердый	Not classified
$C_7H_6O_6S$	Сульфосалициловая кислота	Водный раствор	H315, H319, H335
$C_7H_6O_3$	Салициловая кислота	Водный раствор	H302, H318
$C_{15}H_{15}N_3O_2$	Метилловый красный	Твердый	H225, H319, H371

Оборудование и посуда

- Лабораторный штатив с зажимом для бюреток
- Мерные колбы, 250 см³ (2)
- Бюретка, 25 см³
- Пипетки, 50 см³ и 2 см³ с пипетатором
- Градуированная пипетка, 1 см³
- Градуированные цилиндры, 25 см³ и 5 см³
- Колбы для титрования, 250 см³ (3)
- Стаканы, 100 см³ (2), 150 см³ (1) и 250 см³ (1)
- Часовое стекло
- Пластиковые пипетки Пастера
- Воронка для фильтрования
- Фильтровальная бумага
- Электроплитка

Методика

1. Рассчитайте объем 3 М HCl, требующийся для разложения образца породы. Предположите, что образец является чистым минералом доломитом, а для растворения необходимо взять 10%-й избыток кислоты.
2. Осуществите разложение образца породы (m_0) в 10%-м избытке раствора HCl. Кипятите раствор в течение 2 мин. После охлаждения количественно перенесите раствор в 250 см³ мерную колбу и доведите до метки деионизированной водой (V_0).
3. Отберите пипеткой 50.00 см³ раствора образца (V_1), добавьте 1 см³ раствора H₂O₂ и прокипятите полученный раствор в течение 2 мин. Если необходимо, доведите pH водным раствором аммиака до ~4 (индикатор метилловый красный, красная окраска, pH = 4.4). Добавьте несколько капель (~0.5 см³) сульфосалициловой кислоты в качестве индикатора и титруйте стандартным раствором EDTA до перехода окраски из фиолетовой в желтоватую (V_2). Повторите титрование необходимое число раз.
4. Отберите пипеткой 50.00 см³ раствора образца (V_3), добавьте 1 см³ раствора H₂O₂, доведите pH до значения в диапазоне 6-7 и прокипятите полученный раствор в течение 2 мин. После охлаждения отделите осадок фильтрованием, промойте его деионизированной водой и соберите фильтрат в 250 см³ мерную колбу (V_4). Доведите до метки деионизированной водой.
5. Перенесите пипеткой 20.00 см³ аликвоту образца раствора, полученного на стадии 4 (V_5), в колбу для титрования, разбавьте деионизированной водой и доведите pH до ~9. Титруйте стандартным раствором EDTA, используя Эриохромовый черный Т в качестве индикатора. Конечную точку титрования (V_6) определяют по резкому переходу окраски с винно-красной на синнюю.



6. Перенесите пипеткой 20.00 см³ аликвоту образца раствора, полученного на стадии 4 (V₇), в колбу для титрования, разбавьте деионизированной водой и доведите pH до ~12. Титруйте стандартным раствором EDTA, используя мурексид в качестве индикатора, до перехода окраски с розовой (красной) на фиолетовую (V₈).

Анализ данных и вопросы

- P2.1 Запишите рассчитанный Вами объем HCl, необходимый для разложения образца породы.
- P2.2 Оцените pH раствора, приготовленного на стадии 2.
- P2.3 Объясните, почему необходимо кипятить смесь на стадии 2.
- P2.4 Объясните, почему необходимо кипятить смесь после добавления пероксида водорода на стадии 3.
- P2.5 Объясните, какие роли играют добавление раствора пероксида водорода, доведение pH и кипячение на стадии 4.
- P2.6 Рассчитайте содержание (масс. %) минералов доломита, анкерита и кальцита, а также инертных примесей в образце.



Задача Р3. Определение и идентификация органических кислот

Концентрацию кислоты можно определить иодометрически по реакции со смесью иодат/иодид (IO_3^-/I^-). В результате реакции образуется пропорциональное количество иода, который можно определить титрованием тиосульфатом. Скорость реакции зависит от концентрации H^+ и понижается по мере протекания реакции. Достоверные результаты получаются для сильных кислот, если реакционную смесь выдержать в течение приблизительно 15 минут. В случае слабых кислот для окончания реакции требуются часы (быстрее при повышенных температурах), что приводит к погрешностям определения из-за неустойчивости образующегося иода. В некоторых случаях силу кислот можно изменять. Например, слабую щавелевую кислоту можно «превратить» обработкой CaCl_2 в эквивалентное количество сильной кислоты, HCl , при этом оксалат кальция выпадает в осадок, что смещает равновесие в сторону образования продуктов прямой реакции. Аналогично, благодаря образованию комплексов с кальцием повышенной кислотностью обладают гидроксизамещенные карбоновые кислоты.

Реактивы и химикаты

- Выданные растворы неизвестных кислот, подписаны **A** и **B**, 150 см³. Каждый раствор содержит только одну кислоту из следующего списка:
 - 0.1 М раствор уксусной кислоты
 - 0.1 М раствор соляной кислоты
 - Раствор гидроксикарбоновой кислоты ($\text{R(OH)}_x(\text{COOH})_y$), в частности:
 - 0.1 М раствор молочной кислоты
 - 0.05 М раствор винной кислоты или 0.05 М раствор яблочной кислоты
 - 0.0333 М раствор лимонной кислоты
- 0.05 М стандартный раствор иода в ~0.1 М растворе иодида калия, 200 см³
- 0.1 М стандартный раствор гидроксида натрия, 25 см³
- 0.1 М раствор тиосульфата, 500 см³
- 1 М раствор иодида калия, 50 см³
- 3 % (по массе) раствор иодата калия, 50 см³
- Хлорид кальция, 20 г
- Раствор крахмала (индикатор)

Формула	Название	Состояние	Безопасность
HCl	Соляная кислота	Водный раствор	H314, H318
CH_3COOH	Уксусная кислота	Водный раствор	H226, H314
NaOH	Гидроксид натрия	Водный раствор	H314
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Тиосульфат натрия	Водный раствор	H315, H319, H335
I_2	Иод	Водный раствор	H312, H332, H400
KI	Иодид калия	Водный раствор	H302, H315, H317, H319, H334, H335
KIO_3	Иодат калия	Водный раствор	H272, H302, H315, H317, H319, H335
CaCl_2	Хлорид кальция	Твердый	H312, H319
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Лимонная кислота	Водный раствор	H315, H319, H335
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	Молочная кислота	Водный раствор	H315, H318
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$	Яблочная кислота	Водный раствор	H302, H315, H318, H319, H335
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	Винная кислота	Водный раствор	H315, H318, H319, H335



Оборудование и посуда

- Лабораторный штатив с зажимом для бюреток
- Бюретка, 25 см³
- Пипетки, 20 и 25 см³ с пипетатором
- Иодная колба (колба Эрленмейера с пробкой), 250 см³ (2)
- Стаканы, 100 см³ (2) и 250 см³ (1)
- Градуированный цилиндр, 25 см³
- Пластиковые пипетки, 3 см³ (2) и 5 см³ (2)
- рН-метр, точность ±0.01

Методика

I. Определение концентрации тиосульфата натрия в растворе

Перенесите пипеткой 20.00 см³ стандартного раствора иода (V_1) в колбу Эрленмейера, добавьте 25 см³ дистиллированной воды и титруйте раствором тиосульфата до изменения окраски на бледно-желтую. Добавьте 3 см³ раствора крахмала в качестве индикатора и титруйте образовавшийся синий раствор до исчезновения окраски (V_2). Повторите титрование необходимое число раз.

II. Идентификация неизвестной кислоты в выданных растворах А и В и определение ее концентрации

Для анализа растворов неизвестных кислот проводите нижеописанные тесты **а–с**. Вы можете осуществлять эти титрования в любой последовательности. Повторяйте титрования необходимое число раз.

Тест **а**: Перенесите пипеткой 20.00 см³ (V_{11}) раствора неизвестной кислоты (раствор **А** или **В**) в иодную колбу, добавьте при помощи пластиковых пипеток 5 см³ раствора KI и 5 см³ раствора KIO₃. Закройте колбу пробкой, оставьте в темное место на 15 мин, после чего оттитруйте образовавшийся иод раствором тиосульфата (V_3 , V_4 , соответственно).

Тест **б**: Перенесите пипеткой 20.00 см³ (V_{12}) раствора неизвестной кислоты (раствор **А** или **В**) в иодную колбу, добавьте при помощи пластиковых пипеток 5 см³ раствора KI и 5 см³ раствора KIO₃. Добавьте 4 г CaCl₂. Закройте колбу пробкой, оставьте в темное место на 15 мин, после чего оттитруйте образовавшийся иод раствором тиосульфата (V_5 , V_6 , соответственно).

Тест **с**: Перенесите пипеткой 20.00 см³ (V_{13}) раствора неизвестной кислоты (раствор **А** или **В**) в иодную колбу, добавьте при помощи пластиковых пипеток 5 см³ раствора KI и 5 см³ раствора KIO₃, после чего внесите 25.00 см³ (V_{23}) раствора тиосульфата. Закройте колбу пробкой, оставьте в темное место на 15 мин. Добавьте 20.00 см³ (V_{33}) стандартного раствора иода и оттитруйте избыток иода в колбе раствором тиосульфата (V_7 , V_8 , соответственно).

III. Идентификация неизвестной гидроксикарбоновой кислоты в выданном растворе

Возможно, в выданном растворе содержится неизвестная гидроксикарбоновая кислота, которая может быть определена иодометрически, как описано выше. Для распознавания гидроксикарбоновых кислот используйте данные об их кислотно-основных свойствах (Таблица P3).



Таблица Р3. Значения pK_a гидроксикарбоновых кислот.

Кислота	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}
Молочная	3.86	-	-
Яблочная	3.46	5.10	-
Винная	3.04	4.37	-
Лимонная	3.13	4.76	6.40

Кислоты могут быть определены по результатам измерения pH буфера, приготовленного из неизвестной кислоты и гидроксида натрия. Используйте точное значение концентрации гидроксикарбоновой кислоты, полученное в части II. Рассчитайте объем стандартного раствора NaOH, необходимый для приготовления буфера, например, в мольном соотношении 1 : 1. Значение pH такого раствора может быть определено, используя доступное программное обеспечение (например, http://www.iq.usp.br/gutz/Curtipot_.html).

Приготовьте такие буферные растворы из выданных растворов **A** или **B**, содержащих установленные гидроксикарбоновые кислоты. Измерьте значения pH буферных растворов.

Анализ данных и вопросы

I. Определение концентрации тиосульфата в растворе

R3.1 Запишите уравнение стандартизации раствора тиосульфата.

R3.2 Выведите формулу для расчета молярной концентрации тиосульфата натрия в растворе.

R3.3 Рассчитайте молярную концентрацию тиосульфата натрия в растворе.

II. Идентификация неизвестной кислоты в выданных растворах A и B и определение концентрации кислоты

R3.4 Основываясь на результатах, полученных в части II, заполните таблицу и установите кислоты в выданных растворах.

Тест а	Объем выданного раствора A или B , перенесенного в колбу для титрования		
	$V_{11} =$		
	Объемы, считанные с бюретки (проводите только требующиеся определения)		
	Раствор A	$V_{3a} =$	$V_{3b} =$
	<i>Комментарии/наблюдения:</i>		
Раствор B	$V_{4a} =$	$V_{4b} =$	
<i>Комментарии/наблюдения:</i>			
Принятые объемы	$V_3 =$	$V_4 =$	



Тест b	Объем выданного раствора A или B , перенесенного в колбу для титрования $V_{12} =$		
	Объемы, считанные с бюретки (проводите только требующиеся определения)		
	Раствор A	$V_{5a} =$	$V_{5b} =$
	<i>Комментарии/наблюдения</i>		
	Раствор B	$V_{6a} =$	$V_{6b} =$
<i>Комментарии/наблюдения:</i>			
Принятые объемы	$V_5 =$	$V_6 =$	
Тест c	Объем выданного раствора A или B , перенесенного в колбу для титрования $V_{13} =$		
	Объемы, считанные с бюретки (проводите только требующиеся определения)		
	Раствор A	$V_{7a} =$	$V_{7b} =$
	<i>Комментарии/наблюдения:</i>		
	Раствор B	$V_{8a} =$	$V_{8b} =$
<i>Комментарии/наблюдения:</i>			
Принятые объемы	$V_7 =$	$V_8 =$	
Отметьте галочкой <input checked="" type="checkbox"/> установленный компонент раствора A			
HCl	CH ₃ COOH	(R(OH) _x (COOH) _y)	
Отметьте галочкой <input checked="" type="checkbox"/> установленный компонент раствора B			
HCl	CH ₃ COOH	(R(OH) _x (COOH) _y)	

- P3.5 Приведите обоснование Вашего выбора кислот в выданных растворах.
- P3.6 Запишите уравнения химических реакций, необходимых для расчета.
- P3.7 Выведите формулу для расчета концентрации сильной кислоты при проведении Теста **a**.
- P3.8 Выведите формулу для расчета концентрации гидроксикарбоновой кислоты при проведении Теста **b**.
- P3.9 Объясните роль избытка иода в Тесте **c**.
- P3.10 В растворе кислоты тиосульфат вступает в нежелательную побочную реакцию. Запишите уравнение этой реакции. Объясните, почему возможно прибавление избытка тиосульфата к раствору кислоты в Тесте **c**.



P3.11 Выведите формулу для расчета концентрации слабой кислоты при проведении Теста с.

P3.12 Рассчитайте молярную концентрацию кислоты в каждом выданном растворе.

III. Идентификация неизвестной гидроксикарбоновой кислоты в выданном растворе

P3.13 Установите неизвестную гидроксикарбоновую кислоту (если она есть) по результатам сравнения измеренного и теоретических значений pH буферного раствора.



Задача Р4. Химический осциллятор и энергии активации

В 2018 году отмечается 50-ая годовщина Международных химических олимпиад, первая из которых состоялась в 1968 году в Чехословакии. По случайному совпадению в этом году также исполняется 50 лет важному прорыву, который открыл новую эру в химической кинетике.

В июле 1968 года в Праге проходила международная конференция "Биологические и биохимические осцилляторы", одно из редких событий, собравших вместе западных и восточноевропейских ученых. На этой конференции молодой российский биофизик Анатолий Жаботинский представил аудитории новую замечательную систему – осциллятор, основанный исключительно на химических реакциях.

Химические колебания были впервые обнаружены в начале 1950-х Борисом Белоусовым, который искал неорганический аналог цикла Кребса. К сожалению, тогда его коллеги не поверили в существование гомогенного химического осциллятора. В течение многих лет открытие Белоусова рассматривалось только как химическая диковина, о которой ходили легенды и слухи на химических факультетах и в институтах в Москве.

Именно конференция в Праге в 1968 году стала поворотным пунктом. Подробная проверка и развитие работ Белоусова, выполненные Жаботинским, в конце концов привлекли то внимание, которого они заслуживали. По всему Восточному блоку, включая Чехословакию, а также на Западе были сформированы научные группы, исследовавшие кинетику колебательных реакций.

Знаменитый химический осциллятор носит имя Белоусова-Жаботинского, или BZ реакции. Ваши наблюдения колебаний при выполнении данной задачи позволят прояснить их механизм. Вы исследуете поразительно простые проявления сложного процесса, а также убедитесь, что периоды колебаний BZ реакций подчиняются закону Аррениуса.

Реактивы и химикаты

- 1.50 М раствор серной кислоты, 150 см³
- Малоновая кислота, 5.203 г
- Сульфат церия(III) тетрагидрат, 0.801 г
- 7.5 мМ раствор сульфата ферроина, 20 см³
- Бромат(V) натрия, 7.545 г
- 0.05 М раствор бромида калия, 50 см³

Формула	Название	Состояние	Безопасность
H ₂ SO ₄	Серная кислота	Водный раствор	H290, H314
C ₃ H ₄ O ₄	Малоновая кислота	Твердый ^a	H319
Ce ₂ (SO ₄) ₃ ·4 H ₂ O	Сульфат церия(III) тетрагидрат ^b	Твердый ^a	H315, H319, H335
[Fe(C ₁₂ H ₈ N ₂) ₃]SO ₄	Сульфат ферроина ^c	Водный раствор	Not hazardous
NaBrO ₃	Бромат(V) натрия	Твердый ^a	H272, H315, H319, H335
KBr	Бромид калия	Водный раствор	Не опасен

^a Для получения воспроизводимых результатов рекомендуется готовить систему из твердых реагентов. Заранее приготовленные растворы данных веществ быстро портятся, а результаты «плывут» при хранении растворов, особенно в случае Ce₂(SO₄)₃.

^b Можно использовать другие гидраты Ce₂(SO₄)₃. Безводный Ce₂(SO₄)₃ очень труднорастворим.



- с Основной раствор может быть также приготовлен из FeSO_4 и *o*-фенантролина, но результаты при этом могут различаться. Коммерчески доступный раствор индикатора сульфата ферроина предпочтителен в качестве исходного реагента.

Оборудование и посуда

- Цифровой секундомер с функцией отдельной фиксации времени
- Лабораторный штатив с лапками
- стакан с рубашкой, 50 см³
- Циркуляционный термостат с подогревом
- Термометр
- Магнитная мешалка с тефлоновым якорьком
- Градуированные пипетки, 10 см³, 5 см³ и 1 см³
- Мерная колба, 50 см³
- Бутылочки с основными растворами, 50 см³ (3)
- Промывалка с деионизированной водой
- Ультразвуковая баня (если требуется)

Методика

I. Приготовление основных растворов

Примечание: Эту часть можно пропустить, если доступны реагенты в виде растворов. Следует иметь в виду, что результаты зависят от времени и условий хранения.

Смешайте твердый сульфат церия(III) с некоторым объемом воды и количественно перенесите суспензию в мерную колбу с предварительно внесенными в нее 1.5 см³ 1.50 М раствора серной кислоты. Добавьте достаточное для растворения количество воды и, если требуется, обработайте смесь ультразвуком. Далее доведите водой до метки, перенесите приготовленный раствор в бутылочку и тщательно вымойте колбу. Проведите аналогичную процедуру с броматом(V) и малоновой кислотой, за исключением добавления серной кислоты.

II. Сборка установки и знакомство с ВЗ осциллятором

1. Подберите пипетки соответствующих объемов, по одной для каждого основного раствора и еще одну для воды.
2. Для сборки установки подсоедините стакан с рубашкой к циркуляционному термостату и закрепите его на магнитной мешалке при помощи лапки штатива. Включите термостат и установите температуру на 25.0 °C.
3. Внесите в стакан с рубашкой 10.0 см³ воды, 10.0 см³ раствора серной кислоты, 3.0 см³ раствора малоновой кислоты, 3.0 см³ раствора церия(III) и 1.0 см³ сульфата ферроина.
4. Если интенсивность перемешивания не предустановлена, Вам придется подобрать ее. Она должна быть как можно более высокой, но воронка не должна быть настолько глубокой, что пузырьки воздуха подмешиваются в раствор. После подбора интенсивности перемешивания не изменяйте ее в течение всей работы.

Примечание: результаты могут существенно варьироваться в зависимости от интенсивности перемешивания, поскольку они зависят от общей геометрии реакционного сосуда, якорька и т.д. Если результаты придется в дальнейшем сравнивать, необходимо предустановить и тщательно зафиксировать все параметры.



5. Запустите реакцию добавлением 3.0 см³ раствора бромата(V). Исходно раствор будет одного цвета, но потом он начнет постепенно изменяться. В определенный момент внезапно произойдет резкое изменение цвета на исходный. Этот цикл изменения цветов будет повторяться. Зафиксируйте процесс изменения цветов.

III. Определение роли основных компонентов в химии BZ

1. Приготовьте BZ осциллирующую систему с теми же концентрациями серной кислоты, малоновой кислоты и бромата(V), как описано в части II, но не добавляйте металлокатализаторы – церий(III) и ферроин. Вместо этого добавьте 3.0 см³ раствора бромида и увеличьте количество воды так, чтобы общий объем оставался равным 30 см³. Следите за изменением цвета после запуска реакции добавлением раствора бромата(V).
2. Приготовьте BZ осциллирующую систему с теми же концентрациями серной кислоты, церия(III), ферроина и бромата(V), как в части II, но не добавляйте малоновую кислоту. Вместо нее добавьте такое же количество раствора бромида. Следя за показаниями термометра, дождитесь, когда стабилизируется температура раствора, и запишите это значение. Наконец, как только Вы начнете добавлять 3.0 см³ раствора бромата(V), немедленно запустите секундомер. Следите за окраской реакционной смеси, запишите время внезапного изменения цвета.

IV. Определение времени колебаний при различных количествах церия(III)

1. Приготовьте BZ осциллирующую систему с теми же концентрациями серной кислоты, малоновой кислоты, ферроина и бромата(V), как в части II, а раствора церия (III) добавьте только половину объема. Не добавляйте раствор бромида, а количество воды увеличьте таким образом, чтобы общий объем смеси оставался равным 30 см³. Дождитесь стабилизации температуры и запишите ее значение.
2. Как только Вы начнете добавлять 3.0 см³ раствора бромата(V), немедленно запустите секундомер. При каждом внезапном изменении цвета, означающем начало нового цикла, нажимайте кнопку SPLIT, чтобы определить точное время, продолжая при этом непрерывный хронометраж. Зафиксируйте описанным способом четыре первых внезапных изменения цвета.
3. Повторите описанную процедуру хронометража с изначальным объемом раствора церия(III), 3.0 см³.

V. Температурная зависимость

Повторите описанную процедуру хронометража для такой же BZ колебательной системы, как та, за которой Вы наблюдали в части IV.3 при температуре приблизительно 25 °C с 3.0 см³ раствора церия (III), но повысьте температуру, установленную на термостате, до 27.0 °C, 29.0 °C, 31.0 °C и 33.0 °C. Для каждой температуры запишите первые четыре внезапных изменения цвета.

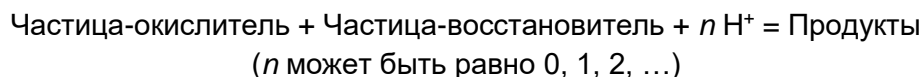
Анализ данных и вопросы

- P4.1 Запишите ионное уравнение химической реакции, ответственной за окраску системы при смешении бромата(V) и бромида в кислой среде. Запишите уравнение химической реакции, ответственной за исчезновение этой окраски в присутствии малоновой кислоты. Просуммируйте два уравнения, чтобы установить общую реакцию, протекавшую в смеси при исчезновении окраски.



P4.2 Проанализируйте Ваши наблюдения за реакцией, в которой малоновая кислота (МК) была заменена на Br^- . Предполагая, что записанное время реакции пропорционально $[\text{Br}^-]$, рассчитайте скорость расходования $[\text{Br}^-]$. Используя средний период колебания, найденный Вами для ВЗ осциллятора при $25\text{ }^\circ\text{C}$, рассчитайте концентрацию $[\text{Br}^-]$, расходовавшуюся в каждом цикле ВЗ осциллятора. Каков расход $[\text{МК}]$? Откуда берется Br^- для каждого цикла?

P4.3 Наиболее лаконичный вариант механизма ВЗ колебаний заключается в том, что на всех стадиях протекают только окислительно-восстановительные реакции с простой стехиометрией 1:1:n:



Обычно рассматривают только одну органическую стадию (разложение броммалоновой кислоты под действием Ce^{4+}), а стехиометрию продуктов реакции принимают «подстраиваемой». В то же время, в неорганической части все реакции точно уравнены, а стехиометрические коэффициенты представлены целыми числами даже для всех продуктов. При этом рассматриваются только следующие бромсодержащие частицы: Br^- , Br_2 , HBrO , HBrO_2 , BrO_2 , BrO_3^- .

Сколько может быть записано уравнений, удовлетворяющих перечисленным условиям, для стадии окисления Ce^{3+} до Ce^{4+} ? Совместный анализ каких из Ваших экспериментальных наблюдений с написанными уравнениями позволяет заключить, что Ce^{3+} окисляется при помощи BrO_2 ? Запишите реакцию для стадии образования BrO_2 . Какие частицы можно исключить из рассмотрения при написании обобщенного уравнения окисления Ce^{3+} и получения BrO_2 , чтобы продемонстрировать, что эта пара реакций образует автокаталитический цикл? Запишите реакцию, ответственную за замедление автокаталитического цикла под действием Br^- .

P4.4 Сравните ВЗ колебания при двух различных концентрациях катализатора церия(III). Как сказывается повышение концентрации катализатора на продолжительности индукционного периода, то есть времени до первого внезапного изменения окраски, и как в среднем это сказывается на продолжительности первых трех периодов колебаний? Исходя из этого, какова роль церия(III) в колебаниях?

P4.5 Допуская, что периоды индукции и средние периоды колебаний прямо отражают скорость-лимитирующие стадии в системе, отложите экспериментальные данные, полученные Вами при разных температурах, в координатах «ln измеренной величины» от $1/T$, и определите соответствующие энергии активации. Сравните результаты со справочными данными: порядка $60\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ для колебаний, катализируемых церием, и порядка $75\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ для колебаний, катализируемых ферроином.



Задача Р5. Кинетика распространения фронта химической волны

Мы традиционно подразумеваем под синтезом приготовление веществ. Однако в этой задаче Вам предстоит использовать химические вещества для синтеза *изображений*.

При перенесении раствора, приготовленного для колебательной реакции BZ, в чашку Петри наложение автокаталитической реакции и диффузии может превратить исходно гомогенный раствор в замечательное самоорганизующееся море химических волн. Это явление не только красиво. Движение структур может быть использовано для изучения кинетики протекающих реакций.

В случае автокаталитической реакции, производящей автокаталитическую частицу **X**, простейшей формой описания автокатализа служит уравнение скорости реакции:

$$\frac{d[X]}{dt} = k' [X] \quad (1)$$

Интересные явления наблюдаются в случае, когда в системе может протекать такая автокаталитическая реакция, но **X** исходно присутствует только в пределах определенной области. Предполагаемым режимом автокаталитической реакции везде, где доступна частица **X**, будет лавинообразное производство еще большего количества **X**. Если помимо этого наблюдаются диффузионные ограничения, диффундирующий **X** может запускать процесс автокаталитического производства **X** в смежных районах. Это явление распространяется, как пожар, и мы можем наблюдать химическую пусковую волну. Если D – коэффициент диффузии **X**, то скорость v пусковой волны:

$$v = 2\sqrt{k'D} \quad (2)$$

Было установлено, что в осцилляторе BZ скорость автокаталитической стадии зависит от кислотности и концентрации бромата(V) следующим образом:

$$k' = 20 \text{ M}^{-2} \text{ c}^{-1} [\text{H}^+][\text{BrO}_3^-] \quad (3)$$

Ваша задача заключается в том, чтобы подтвердить данное соотношение экспериментально путем измерения скорости фронта волны при различных концентрациях.

Реактивы и химикаты

- 1.50 M раствор серной кислоты, 150 см³
- Малоновая кислота, 5.203 g
- Сульфат церия(III) тетрагидрат, 0.801 g
- 25 mM раствор сульфата ферроина, 25 см³
- Бромат(V) натрия, 7.545 g
- 0.05 M раствор бромиды калия, 50 см³

Примечание: Реактивы и химикаты те же, что и в Задаче Р4, за исключением того, что в данном случае концентрация раствора сульфата ферроина выше, 25 mM. Вся информация по технике безопасности та же, что в Задаче Р4.

Оборудование и посуда

- Цифровой секундомер



- Чашка Петри диаметром 14 см, с крышкой
- Миллиметровая бумага
- стакан, 100 см³
- Градуированные пипетки, 10 см³ и 5 см³
- Промывалка с деионизированной водой

Методика

I. Приготовление основных растворов и подготовка оборудования

1. Используйте те же процедуры приготовления основных растворов, что и в Задаче P4.
2. Подберите пипетки соответствующих объемов, по одной для каждого основного раствора плюс одну для воды. Поместите чашку Петри на лист миллиметровки.

Примечание: Рабочий стол для проведения этого эксперимента должен быть точно выровнен и не должен качаться. Поскольку температура чашки Петри не контролируется, эксперимент не следует проводить вблизи источника тепла или тяги.

II. Общая методика определения скорости фронта химической волны

1. Приготовьте осциллятор ВZ, для чего внесите в стакан воду и растворы серной кислоты, малоновой кислоты, сульфата церия(III) и сульфата ферроина. Используйте в объемы, указанные в части III. Запустите реакцию добавлением раствора бромата(V) и перемешиванием содержимого стакана круговыми движениями.
2. Перелейте раствор осциллятора из стакана в чашку Петри. Перемешайте содержимое чашки Петри круговыми движениями несколько раз для равномерного распределения раствора по поверхности и закройте чашку крышкой. Исходно раствор будет изменять цвет равномерно, но в какой-то момент зародятся пятна другого цвета. Пятна вырастут в кольца, а, когда кольцо станет достаточно большим, в его центре появится новое пятно. Это приведет к образованию *целевого изображения* (Рис. P5).

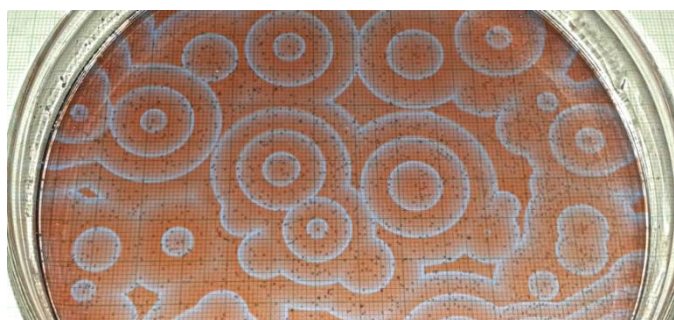


Рис. P5. Изображение, которое должно образоваться в чашки Петри.

3. Для нахождения скорости фронта волны измерьте время, за которое фронт (желательно, внутри целевого изображения) продвигается на 5 мм. Это нельзя сделать немедленно, поскольку внешние кольца в каждом изображении будут регулярно исчезать. Однако в некоторый момент изображения станут достаточно большими, и их фронт сможет пройти расстояние 5 мм, по крайней мере, в одном направлении.

Примечание: Предпочтительно наблюдать за фронтом слева направо. Для установления позиции фронта, движущегося к наблюдателю или от него, возможно, придется закрыть один глаз или смотреть на изображение под другим углом. Будьте осторожны, не задевайте чашку Петри!



4. Для определения средней скорости фронта в чашке Петри проведите измерение времени, необходимого для прохождения расстояния 5 мм еще тремя различными фронтами, желательнее в разных частях чашки Петри.

III. Зависимость скорости фронта химической волны от концентраций

Используя описанную выше методику, определите средние скорости фронта волны для четырех наборов концентраций (Таблица P5). Для всех наборов смесь содержит 3.0 см³ раствора малоновой кислоты, 3.0 см³ раствора сульфата церия(III) и 2.0 см³ раствора сульфата ферроина. Первые два набора различаются объемом серной кислоты, а два других – объемом раствора бромата(V). Для обеспечения достоверности результатов повторите измерения для каждого набора дважды. В случае существенного различия результатов проведите дополнительные измерения.

Таблица P5. Наборы концентраций для определения зависимости скорости фронта химической волны.

Набор	Вода	Раствор серной кислоты	Раствор бромата(V)
#1	9.0 см ³	10.0 см ³	3.0 см ³
#2	12.0 см ³	7.0 см ³	3.0 см ³
#3	8.1 см ³	10.0 см ³	3.9 см ³
#4	9.9 см ³	10.0 см ³	2.1 см ³

Анализ данных и вопросы

- P5.1 Пусть общий объем реакционной смеси всегда равен 30 см³. Рассчитайте концентрацию серной кислоты и бромата(V) в четырех исследованных наборах. Используя только перепроверенные значения, для каждого набора концентраций рассчитайте одну среднюю скорость фронта, выраженную в мм мин⁻¹. $M(\text{NaBrO}_3) = 150.89 \text{ г·моль}^{-1}$.
- P5.2 Допустите, что вместо уравнения (3), зависимость v^2 от $[\text{BrO}_3^-]$ описывается как $v^2 = p [\text{BrO}_3^-] + q$. Что можно сказать о кинетике автокатализа при $q > 0$ и при $q < 0$? Используя результаты, полученные для наборов #3 и #4, оцените p и q . Рассчитайте вклад (в %) q в общую скорость реакции. Значителен ли этот вклад?
- P5.3 Допустите, что скорость распространения фронта v является степенной функцией обеих концентраций ($[\text{H}_2\text{SO}_4]$ и $[\text{BrO}_3^-]$), то есть $v = k [\text{H}_2\text{SO}_4]^a [\text{BrO}_3^-]^b$. Используйте результаты, полученные для наборов #1 и #2, для расчета значения a , а результаты, полученные для наборов #3 и #4, для расчета значения b . Какое допущение позволило бы вывести порядок реакции по $[\text{H}^+]$ из a ? Сравните результаты со значениями, полученными по уравнению (3). Соответствуют ли значения a и b в точности ожидаемым или эти значения свидетельствуют о том, что для изученных условий следует пересмотреть уравнение скорости (3)?
- P5.4 Допустите, что уравнение (3) справедливо, а $[\text{H}^+] \approx [\text{H}_2\text{SO}_4]$. Используя справочные данные по коэффициенту диффузии автокаталитических частиц $D = 2.0 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, рассчитайте из Ваших экспериментальных данных константу скорости автокаталитической реакции. Приблизилось ли значение, полученное для какого-нибудь набора концентраций, к справочному значению $20 \text{ М}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$?



Задача Р6. Разделение кислых, основных и нейтральных органических соединений

Выполнив данную задачу, Вы овладеете химическими основами разделения смесей (вплоть до 4-компонентных) при помощи экстракции, а также научитесь визуализировать процесс разделения, проверяя состав органического слоя после каждой экстракции. В лабораторной органической химии экстракция чаще всего используется для выделения органических соединений из реакционной смеси после ее обработки водой. Экстракция особенно эффективна для разделения органических соединений, если одно из веществ в смеси может быть химически переведено в ионную форму, которая обычно обладает более высокой растворимостью в водном слое и может быть экстрагирована в него. При этом неионные органические соединения останутся растворенными в органическом слое. Таким образом, разделение слоев приведет к разделению соединений. Значения pK_a являются мерой кислотности соединений. Глубина превращения кислотно-основной реакции зависит от относительной кислотности реагентов и продуктов.

Реактивы и химикаты

- Неизвестный твердый образец, содержащий 3–4 из следующих соединений: бензойная кислота, 4-нитроанилин, 2-нафтол, нафталин; 750 мг
- Хлороформ, 20 см³
- 20 масс. % водный раствор соляной кислоты, 42 см³
- 10 масс. % водный раствор гидрокарбоната натрия, 24 см³
- 10 масс. % водный раствор гидроксида натрия, 24 см³
- 20 масс. % водный раствор гидроксида калия, 30 см³
- Безводный сульфат натрия, 2 чайных ложки
- Смесь гексаны/этилацетат 3:1 (элюент для ТСХ), 5 см³

Формула	Название	Состояние	Безопасность
C ₇ H ₆ O ₂	Бензойная кислота	Твердая	H315, H318, H372
C ₆ H ₆ N ₂ O ₂	4-Нитроанилин	Твердый	H301, H311, H331, H373, H412
C ₁₀ H ₈ O	2-Нафтол	Твердый	H302, H332, H400
C ₁₀ H ₈	Нафталин	Твердый	H228, H302, H351, H410
CHCl ₃	Хлороформ	Жидкий	H302, H315, H319, H331, H336, H351, H361d, H372
HCl	Соляная кислота	Водный раствор	H290, H314, H335
NaHCO ₃	Гидрокарбонат натрия	Водный раствор	H319
NaOH	Гидроксид натрия	Водный раствор	H290, H314
KOH	Гидроксид калия	Водный раствор	H290, H302, H314, H315, H319
C ₄ H ₈ O ₂	Этилацетат	Жидкий	H225, H319, H336
C ₆ H ₁₄	Гексаны (смесь изомеров)	Жидкие	H225, H304, H315, H336, H411
Na ₂ SO ₄	Сульфат натрия	Твердый	Безопасен

Оборудование и посуда

- Лабораторный штатив с лапками и металлическим кольцом
- Магнитная мешалка с подогревом и тефлоновым якорьком
- Роторный испаритель



- Водоструйный насос (или другой источник вакуума для фильтрации и упаривания под вакуумом)
- Мерные цилиндры, 10 см³ и 20 см³
- Колбы Эрленмейера, 50 см³ (2)
- Стеклянная полочка
- Камера для ТСХ или небольшой стакан, закрытый чашкой Петри
- Пластины ТСХ, силикагель 60 F₂₅₄ (4) и капилляры
- УФ-лампа (254 нм)
- Стаканы, 50 см³ (1) и 100 см³ (3)
- Делительная воронка, 100 см³
- рН-индикаторная бумага
- Воронка Бюхнера
- Фильтровальная бумага
- Колба Бунзена, 100 см³ с резиновым адаптером для воронки
- Круглодонная колба, 50 см³
- Шпатель
- Пинцет
- Маркер по стеклу

Методика

Внимание: С хлороформом и нафталином разрешается работать только под тягой!

I. Приготовление образца

Образец массой 750 мг содержит три или четыре из следующих соединений: бензойная кислота, 4-нитроанилин, нафталин-2-ол и нафталин. Растворите образец в 20 см³ хлороформа в 50 см³ колбе Эрленмейера.

II. ТСХ анализ

Проверьте состав раствора перед началом экстракции (Пластина 1). Нанесите пятно раствора в хлороформе на пластину ТСХ при помощи стеклянного капилляра (отметьте стартовую линию на высоте 1 см, рис. Р6). Загрузите в 50 см³ стакан при помощи мерного цилиндра 2 см³ элюента. Вставьте пластину ТСХ в камеру, при этом уровень элюента должен быть ниже стартовой линии. Накройте стакан чашкой Петри. Дождитесь, пока элюент достигнет предварительно нарисованной линии фронта. При помощи пинцета извлеките пластину ТСХ и дождитесь, пока элюент испарится на воздухе. Поместите пластину под УФ-лампу. Обведите карандашом пятна веществ и рассчитайте значения R_f .

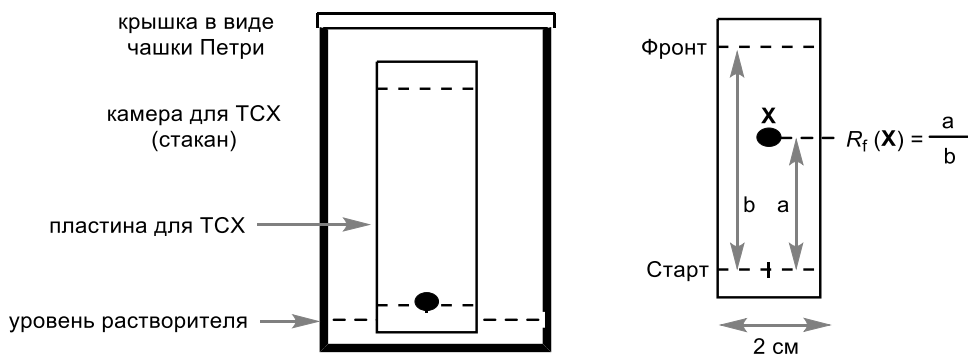


Рис. Р6. ТСХ камера с пластиной (слева), расчет значения R_f (справа).



III. Выделение основного вещества А

1. Поместите делительную воронку с закрытым краном в металлическое кольцо и разместите под ней 50 см³ колбу Эрленмейера. При помощи стеклянной воронки для фильтрования перенесите раствор в хлороформе в делительную воронку. Отмерьте 6 см³ 20%-го раствора HCl при помощи мерного цилиндра и перенесите в делительную воронку при помощи конической воронки для фильтрования. Возьмите делительную воронку за верхнюю часть, выньте из кольца и аккуратно перемешайте содержимое круговыми движениями (пары хлороформа могут привести к повышению давления в воронке). Снова вставьте делительную воронку в кольцо и закройте пробкой.
2. Для осуществления экстракции используйте обе руки: одной рукой держите тело воронки около крана, а другой – за пробку. Выньте воронку из кольца, переверните и откройте кран для обеспечения вентиляции. Повторяйте переворачивание и вентиляцию, пока не снизится прирост давления. Далее интенсивно встряхните воронку 5 раз по 10 с. Убедитесь, что кран закрыт, и верните воронку в кольцо над 50 см³ колбой Эрленмейера. Выньте пробку.
3. Дождитесь разделения слоев, откройте кран и слейте нижний органический слой в 50 см³ колбу Эрленмейера. Закройте кран и перелейте водный слой через верхнее отверстие в 100 см³ стакан при помощи стеклянной фильтровальной воронки. Сохраните обе фазы для дальнейших исследований.
4. Залейте органическую фазу обратно в делительную воронку и повторите экстракцию, добавив новую 6 см³ порцию 20%-го раствора HCl. Объедините водные слои, полученные после каждой экстракции, подпишите стакан «А» и отставьте в сторону для последующего выделения вещества.
5. Проверьте состав органического раствора после экстракции разбавленным раствором HCl при помощи ТСХ (Пластина 2).

IV. Разделение кислых соединений В и С

1. Дважды подвергните органический слой экстракции 10%-м раствором NaHCO₃ (по 12 см³) и соберите водные слои, полученные после каждой экстракции, в 100 см³ стакане. Подпишите стакан «В» и отставьте в сторону для последующего выделения.
2. Проверьте состав органического слоя (Пластина 3).
3. Дважды подвергните органический слой экстракции 10 % раствором NaOH (по 12 см³) и соберите водные слои, полученные после каждой экстракции, в 100 см³ стакане. Подпишите стакан «С» и отставьте в сторону для последующего выделения.
4. Перенесите органическую фазу в 50 см³ колбу Эрленмейера. Проверьте состав органического слоя (Пластина 4).

V. Выделение органических соединений А, В и С из водных слоев

1. Подщелочите водный слой в стакане «А» 20%-м водным раствором КОН (доведите pH до 11, добавив примерно 12 см³). Наблюдайте образование желтого осадка А.
2. Подкислите основные водные экстракты в стаканах «В» и «С» 20%-м раствором HCl (до pH 1, добавив примерно 12 см³). Обратите внимание на выделение CO₂ в процессе нейтрализации гидрокарбонатного экстракта. В результате образуются белый осадок В и розовый осадок С, соответственно.
3. Выделите каждое из выпавших в осадок соединений (А, В, С) фильтрованием под вакуумом, используя воронку Бюхнера и фильтровальную бумагу. Осушите все продукты на воздухе и определите выходы.

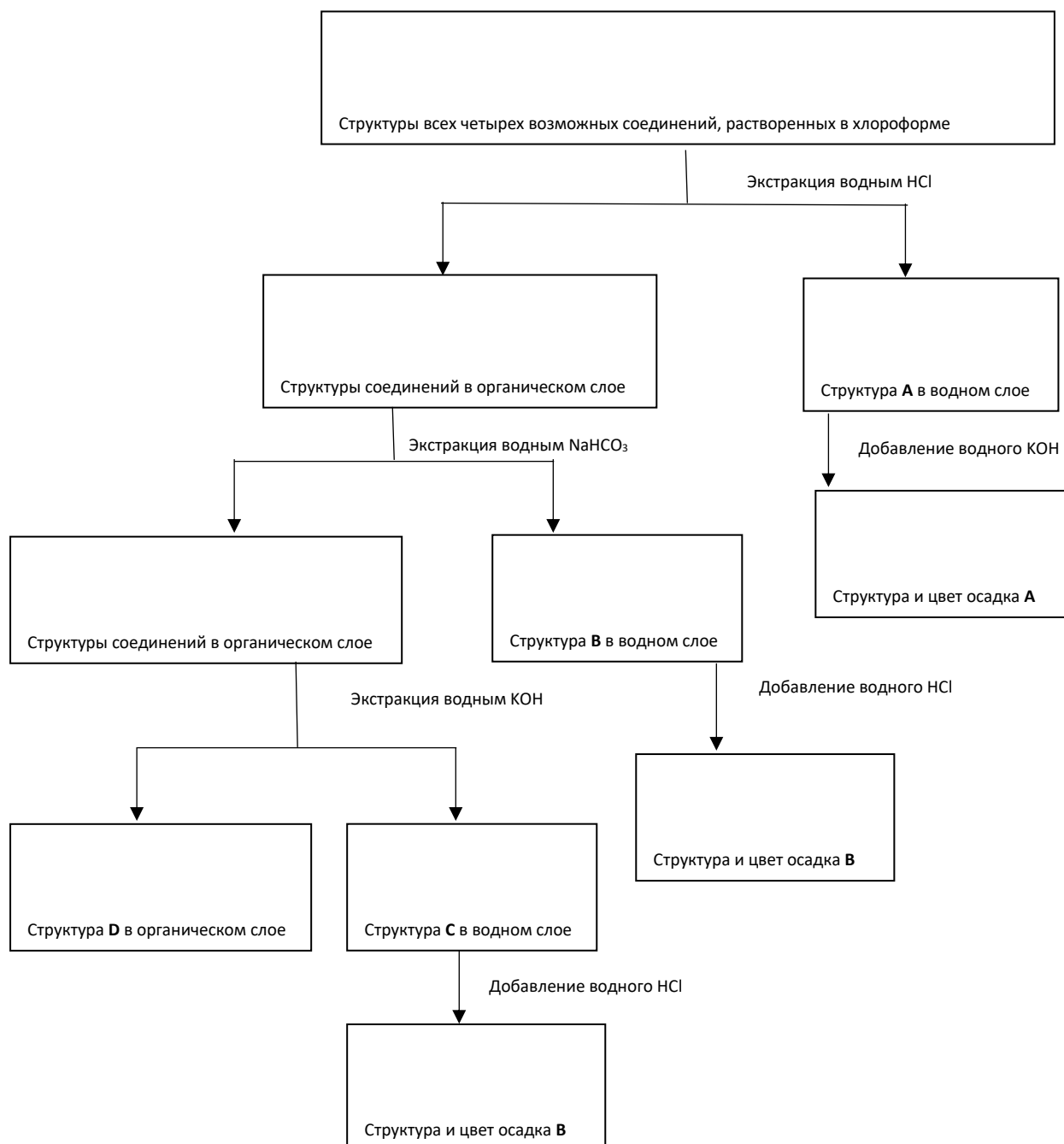


VI. Выделение нейтрального органического соединения **D** из органического слоя

Осушите органический слой над безводным Na_2SO_4 в течение 10 мин. Отделите использованный осушитель фильтрованием через фильтровальную бумагу. Соберите фильтрат в предварительно взвешенную круглодонную колбу. Выделите соединение **D** из фильтрата, упарив растворитель на роторном испарителе. Запишите выход.

Анализ данных и вопросы

P6.1 Запишите в ячейки соответствующие соединения и цвета осадков:



P6.2 Сравните четыре пластины ТСХ и объясните наблюдения.



P6.3 Напишите уравнения кислотно-основных реакций, использованных для разделения и выделения.

P6.4 Объясните, зачем потребовалось проводить вторую экстракцию (первая экстракция с использованием основного водного раствора) с помощью раствора NaHCO_3 , а не раствора NaOH .

P6.5 Заполните следующую таблицу и установите соединения **A–D**.

Соединение	R_f	m (г)	Название соединения
A			
B			
C			
D			

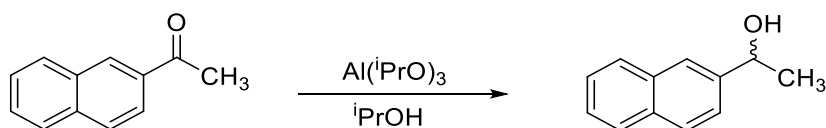
P6.6 Определите соотношение соединений в Вашем образце и прокомментируйте разницу в исходной массе образца и сумме масс выделенных чистых соединений.



Задача P7. Восстановление по Меервейну-Понндорфу-Верлею

Восстановление по Меервейну-Понндорфу-Верлею – катализируемый алюминием(III) гидридный перенос от α -углеродного атома изопропилового спирта на карбонильный углерод альдегида или кетона. Продуктом этой реакции является первичный или вторичный спирт, соответственно, в то время как эквимольное количество изопропилового спирта, который используется в качестве растворителя и присутствует в большом избытке, окисляется до ацетона. К преимуществам реакции следует отнести высокую хемоселективность и использование дешевого и безвредного металлокатализатора.

В данной задаче Вы проведете восстановление по Меервейну-Понндорфу-Верлею (2-нафтил)этанона (2-ацетонафтона).



Реактивы и химикаты

- 2-Ацетонафтон, 200 мг
- Изопропоксид алюминия, 300 мг
- Изопропиловый спирт, 4 см³
- Этилацетат, 20 см³
- Смесь гексанов, 15 см³
- Насыщенный водный раствор хлорида аммония, 8 см³
- Безводный сульфат натрия
- Инертный газ (азот или аргон)

Формула	Название	Состояние	Безопасность
C ₁₂ H ₁₀ O	2-Ацетонафтон	Твердый	H302, H315, H319, H335, H411
Al[OCH(CH ₃) ₂] ₃	Изопропоксид алюминия	Твердый	H228
(CH ₃) ₂ CHOH	Изопропиловый спирт	Жидкий	H225, H319, H336
CH ₃ COOC ₂ H ₅	Этилацетат	Жидкий	H225, H319, H336
C ₆ H ₁₄	Гексаны (смесь изомеров)	Жидкие	H225, H304, H315, H336, H411
NH ₄ Cl	Хлорид аммония	Водный раствор	H302, H319
Na ₂ SO ₄	Безводный сульфат натрия	Твердый	Безопасен

Оборудование и посуда

- Лабораторный штатив с лапками
- Магнитная мешалка с подогревом и тефлоновым якорьком
- Круглодонная колба, 25 см³
- Обратный холодильник
- Подсоединение инертного газа
- Баллон для подачи газа
- Водяная баня со скрепкой
- Градуированный цилиндр, 10 см³



- Делительная воронка, 50 см³
- Колба Эрленмейера, 25 см³
- Воронка для фильтрования
- Фильтровальная бумага
- Круглодонная колба, 50 см³
- Пластины ТСХ, силикагель 60 F₂₅₄ (2)
- ТСХ камера или маленький стакан, покрытый чашкой Петри
- УФ-лампа (254 нм)
- Чаша Петри
- Шпатель
- Капилляры
- Пузырек
- Ледяная баня
- Тефлоновые вкладыши для соединений шлифов или вакуумная смазка
- Вакуумный роторный испаритель с источником вакуума
- Аппарат для определения температуры плавления

Методика

I. Осушение изопропилового спирта

Закрепите 25 см³ круглодонную колбу на лабораторном штативе над магнитной мешалкой. Поместите в колбу 300 мг изопророксида алюминия и магнитный якорек, добавьте 4 см³ изопропилового спирта и присоедините обратный холодильник (рис. P7). Присоедините баллон с инертным газом (N₂ или Ar). Нагрейте водяную баню со скрепкой до 90 °С. Поместите колбу в баню и перемешивайте реакционную смесь в атмосфере инертного газа в течение 1 ч. На этой стадии избыток изопророксида алюминия используется для удаления влаги из изопропилового спирта ($w(\text{H}_2\text{O}) \leq 0.002$). Извлеките колбу из водяной бани и дайте реакционной смеси остыть в инертной атмосфере.

II. Восстановление 2-ацетонафтона по Меервейну-Понндорфу-Верлею и выделение продукта

1. Внесите 2-ацетонафтон в реакционную смесь, оставив небольшое количество (на кончике шпателя) в пузырьке в качестве стандарта для ТСХ. Затем отсоедините обратный холодильник с баллоном с инертным газом и поместите колбу в водяную баню, нагретую до 90 °С. Перемешивайте реакционную смесь в атмосфере инертного газа в течение 2 ч. Извлеките колбу из водяной бани и дайте реакционной смеси остыть. Добавьте 8 см³ насыщенного водного раствора NH₄Cl и перемешивайте смесь при комнатной температуре в течение 10 мин.
2. Перенесите белую суспензию в делительную воронку. Осуществите трехкратную экстракцию из водной фазы, каждый раз добавляя к ней 5 см³ этилацетата. Объедините органические фазы в 25 см³ колбе Эрленмейера. Добавьте одну чайную ложку безводного Na₂SO₄. Выдержите органическую фазу над осушителем в течение 20 мин.
3. Приготовьте в пузырьке стандартный раствор исходного вещества, растворив небольшое количество 2-ацетонафтона, отложенного на стадии 1, в 0.5 см³ этилацетата. Приготовьте элюент, смешав гексаны и этилацетат в соотношении 6:1, перелейте его в ТСХ камеру и накройте ее чашкой Петри. Нанесите капиллярами исходное вещество и образец экстракта на пластину ТСХ. Поместите пластину в ТСХ



камеру, накройте крышкой и наблюдайте за движением элюента. Отметьте под УФ-светом положение линии фронта и пятен исходного вещества и продукта. Рассчитайте значения фактора удерживания (R_f) исходного вещества и продукта.

4. По прошествии 20 мин осушения (стадия 2), отфильтруйте экстракт через бумажный фильтр в 50 см³ круглодонную колбу. Упарьте растворитель при помощи роторного испарителя.

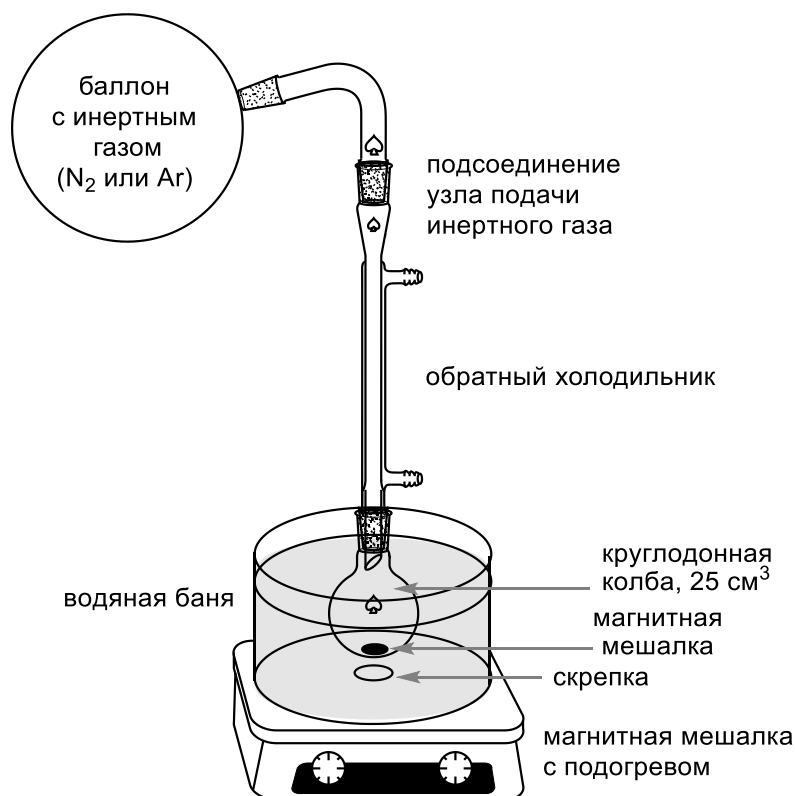


Рис. P7. Прибор для осушения изопропилового спирта

III. Кристаллизация продукта

Разбавьте остаток после упаривания смесью гексанов (10 см³). Если неочищенный продукт выпадает в осадок, присоедините обратный холодильник и нагревайте растворитель до температуры кипения, поместив колбу в водяную баню, нагретую до 90 °С, пока не растворится все твердое вещество. Поместите колбу в ледяную баню и дождитесь кристаллизации продукта. Отделите кристаллы фильтрованием на фильтровальной бумаге и промойте их 5 см³ смеси гексанов. Взвесьте продукт и рассчитайте выход. Определите температуру плавления продукта. Сравните полученное значение со справочными данными и сделайте вывод о чистоте продукта.

Анализ данных и вопросы

- P7.1 Рассчитайте теоретический выход продукта в мг.
- P7.2 Рассчитайте практический выход продукта в %.
- P7.3 Запишите температуру плавления продукта.
- P7.4 Запишите значения R_f для исходного вещества и продукта.
- P7.5 Рассчитайте количество молей воды, присутствующее в 4 см³ изопропилового спирта ($w(\text{H}_2\text{O}) = 0.002$; $d(^i\text{PrOH}) = 0.786 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$).

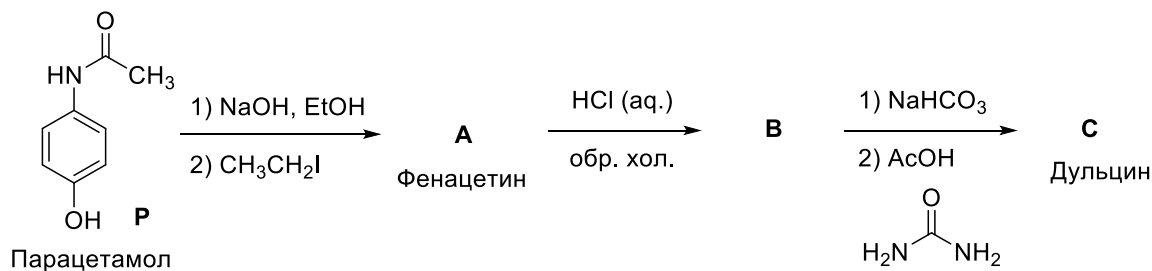


- P7.6 Какой конечный продукт образуется в результате гидролиза изопропоксида алюминия на заключительной стадии синтеза?
- P7.7 Объясните разницу в значениях фактора удержания исходного 2-ацетонафта и полученного 1-(2-нафтил)этанола.
- P7.8 Предложите альтернативный путь превращения 2-ацетонафта в 1-(2-нафтил)этанол.



Задача Р8. Превращение лекарства в подсластитель

В данной задаче Вы осуществите многостадийный синтез искусственного подсластителя (сахарозаменителя) дульцина. В качестве исходного материала Вы будете использовать таблетки парацетамола (ацетаминофена), которые можно купить в аптеке, например, под широко известным торговым наименованием Paralen®.



Реактивы и химикаты

- Таблетки парацетамола с содержанием парацетамола 1.00 г (или чистый парацетамол)
- 1.0 М раствор гидроксида натрия в 95%-м этаноле, 8 см³
- Иодэтан, 1 см³
- 6.0 М раствор соляной кислоты (20 масс.%), 5 см³
- Гидрокарбонат натрия, 3.00 г
- Уксусная кислота, 2 капли
- Мочевина, 1.37 г
- Смесь гексанов, 5 см³
- 95%-й этанол (масс. %), 5 см³
- Этилацетат, 5 см³

Формула	Название	Состояние	Безопасность
C ₈ H ₉ NO ₂	Парацетамол	Таблетки или чистое твердое вещество	H302, H315, H317, H319
NaOH	Гидроксид натрия	Раствор в 95%-м этаноле	H314
CH ₃ CH ₂ I	Иодэтан	Жидкий (в шприце)	H302, H315, H317, H319, H334, H335
HCl	Соляная кислота	Водный раствор	H315
NaHCO ₃	Гидрокарбонат натрия	Твердый	Безвредный
NH ₂ CONH ₂	Мочевина	Твердая	Безвредная
CH ₃ COOH	Уксусная кислота	Жидкая	H226, H314
C ₆ H ₁₄	Гексаны (смесь изомеров)	Жидкие	H225, H304, H315, H336, H411
CH ₃ COOCH ₂ CH ₃	Этилацетат	Жидкий	H225, H319, H336
CH ₃ CH ₂ OH	Этанол	Жидкая азеотропная смесь	H225, H319
CH ₃ COCH ₃	Ацетон	Жидкий (в промывалке)	H225, H319, H336



Оборудование и посуда

- Лабораторный штатив с лапками
- Магнитная мешалка с нагревом и тефлоновым якорьком
- Водоструйный насос (или иной источник вакуума для фильтрования под вакуумом)
- Двугорлая круглодонная колба, 50 см³
- Круглодонные колбы, 50 см³ (2)
- Круглодонная колба, 25 см³
- Обратный холодильник с водяными шлангами
- Колбы Бунзена, 100 см³ (2) с резиновым адаптером
- Воронки Шотта для фильтрования, пористость S2 (2)
- Градуированные цилиндры, 10 см³ (2)
- Пластины ТСХ, силикагель 60 F₂₅₄ (2) с капиллярами
- ТСХ камера или маленький стакан, покрытый чашкой Петри
- УФ-лампа (254 нм)
- Колбы Эрленмейера, 50 или 100 см³ (2)
- Воронка для фильтрования и фильтровальная бумага
- Пластиковые пипетки Пастера
- Шприц, 1 см³ с иглой
- Резиновая септа
- рН-индикаторная бумага
- Шпатель
- Пузырьки (3), подписанные «Р», «А» и «С»
- Ступка с пестиком
- Стеклянная палочка
- Промывалка
- Масляная баня
- Ледяная баня
- Прибор для определения температуры плавления

Методика

I. Синтез фенаcetина (А)

1. Измельчите таблетку парацетамола с общим содержанием парацетамола 1.0 г, используя ступку и пестик. Перенесите небольшое количество вещества (на кончике шпателя) в пузырек **Р** для последующего ТСХ анализа. Перенесите остальной порошок через пластиковую воронку или при помощи свернутой бумаги для взвешивания в 50 см³ двугорлую колбу, снабженную магнитным якорьком.
2. При помощи пипетки Пастера внесите в колбу 8 см³ 1 М раствора NaOH в 95%-м этаноле. Закройте боковое горло резиновой септой и оберните ее вокруг горла. Присоедините к верхнему горлу колбы обратный холодильник, аккуратно поверните кран и начните пропускать воду (в качестве охлаждающей жидкости) через обратный холодильник. Погрузите колбу в масляную баню и включите перемешивание. Кипятите смесь с обратным холодильником в течение 15 мин после того, как она достигнет температуры кипения (температура кипения этанола составляет 78 °C).
3. Извлеките колбу из бани (*Осторожно: горячо!*). Наберите 1.0 см³ иодэтана в 1 см³ шприц с иглой, проколите иглой септу и добавьте иодэтан по каплям к горячему раствору (рис. P8). Удалите шприц, снова погрузите колбу в масляную баню и продолжайте кипятить смесь с обратным холодильником еще 15 мин.



4. Соберите прибор для фильтрования под вакуумом, снабженный стеклянным фильтром с пористым дном (фильтр Шота). В колбу-приемник необходимо предварительно внести примерно 25 см^3 смеси воды и льда. Выньте колбу из масляной бани, отсоедините холодильник и отфильтруйте горячую смесь под вакуумом. Таким образом, Вы отделитесь от нерастворимого крахмала, который используется как наполнитель таблетки. Отставьте колбу-приемник примерно на 2 мин и наблюдайте выпадение осадка. Соберите еще один прибор для фильтрования под вакуумом, снабженный стеклянным фильтром с пористым дном. Отфильтруйте содержимое колбы-приемника под вакуумом. Ополосните колбу небольшим количеством воды, охлажденной до температуры замерзания (2 раза по 5 см^3). Перенесите в пузырек, подписанный **A**, небольшое количество твердого вещества **A** (на кончике шпателя) для последующего ТСХ анализа.

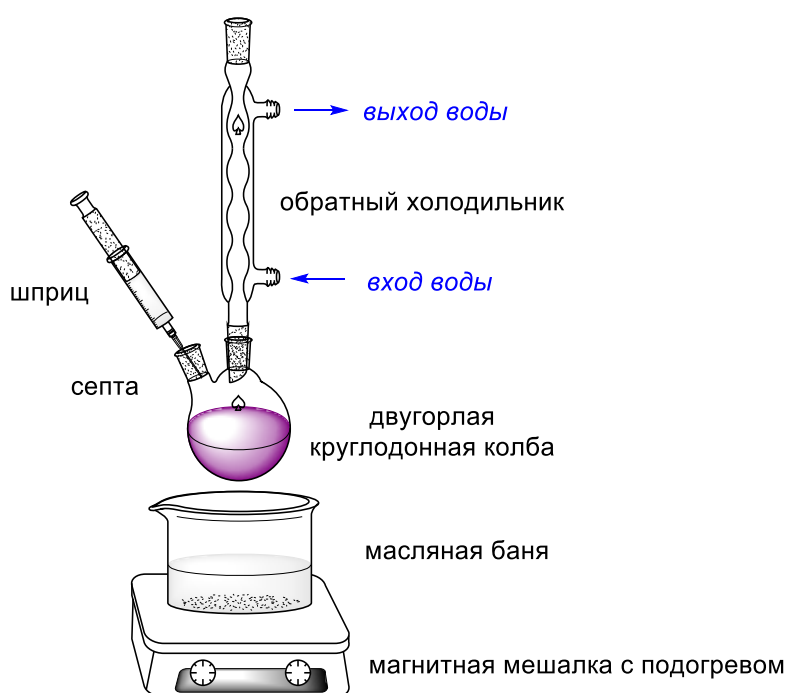


Рис. Р8. Добавление иодэтана в образец

II. Синтез дульцина (С)

1. Перенесите отфильтрованное твердое вещество (продукт **A**) в чистую 50 см^3 круглодонную колбу, положите в колбу магнитный якорек. Добавьте пипеткой Пастера 5 см^3 6 М НСl (водн.). Присоедините к колбе обратный холодильник и включите перемешивание. Кипятите смесь с обратным холодильником в течение 15 мин.
2. Извлеките колбу из масляной бани и добавьте к смеси для нейтрализации твердый NaHCO_3 (3 г) 3–5 порциями. Будьте осторожны, поскольку будет выделяться газообразный CO_2 . При этом продолжайте интенсивно перемешивать смесь, чтобы она не затвердела. Определите рН смеси при помощи стеклянной палочки и рН-индикаторной бумаги. Конечное значение рН должно быть 6.0–6.5. Если значение еще не достигнуто, добавьте дополнительное количество NaHCO_3 . Если значение рН оказалось выше требуемого, добавьте разбавленной водн. НСl для доведения рН.
3. После нейтрализации, добавьте к смеси при помощи пипеток Пастера 1.37 г мочевины и две капли уксусной кислоты. Погрузите колбу с присоединенным обратным



холодильником в масляную баню. Кипятите смесь с обратным холодильником в течение 60 мин.

4. Извлеките колбу из масляной бани и оставьте охлаждаться на 10 мин, после чего поместите в ледяную баню. Наблюдайте выпадение осадка. Соберите прибор для фильтрования под вакуумом, снабженный стеклянным фильтром с пористым дном. Отфильтруйте продукт **C** под вакуумом и промойте ледяной водой (2 раза по 5 см³).

III. Перекристаллизация дульцина (C)

1. Перенесите продукт **C** в чистую 50 см³ круглодонную колбу, снабженную магнитным якорьком. Добавьте 15 см³ воды, присоедините обратный холодильник и погрузите колбу в масляную баню. Кипятите смесь с обратным холодильником до полного растворения твердого вещества. Если потребуется, добавьте еще воды (но не более дополнительных 15 см³).
2. Извлеките колбу из бани, отфильтруйте горячий раствор через бумажный фильтр в колбу Эрленмейера и дайте фильтрату остыть до комнатной температуры. Затем поместите колбу в ледяную баню на 10 мин. Наблюдайте образование кристаллов. Соберите прибор для фильтрования под вакуумом, снабженный стеклянным фильтром с пористым дном. Отфильтруйте кристаллы продукта **C** под вакуумом и промойте ледяной водой (2 раза по 5 см³). Высушите кристаллы в воронке на воздухе.
3. Если продукт недостаточно чистый (сохраняется коричневый цвет), повторите кристаллизацию из органических растворителей: перенесите продукт в 25 см³ круглодонную колбу, снабженную магнитным якорьком и добавьте 5 см³ смеси гексанов. Присоедините обратный холодильник и нагрейте смесь до закипания. В этот момент добавьте пипеткой Пастера несколько капель этанола до полного растворения твердого вещества. Извлеките колбу из масляной бани и отфильтруйте горячий раствор через бумажный фильтр в колбу Эрленмейера. Дайте раствору остыть в течение 5 мин, затем погрузите в ледяную баню на 10 мин. Соберите образовавшиеся кристаллы при помощи фильтрования под вакуумом, как описано выше.
4. Перенесите продукт в *предварительно взвешенную* чашку Петри.
5. Перенесите небольшое количество твердого продукта (**C**) в пузырек, подписанный **C**, для последующего ТСХ анализа.
6. Взвесьте продукт **C** и определите его температуру плавления.
7. Проведите ТСХ анализ стандарта парацетамола (**P**) и Ваших продуктов **A** и **C** (силикагелевая пластина, элюент этилацетат).

Анализ данных и вопросы

- P8.1 Изобразите структуры соединений **A**, **B** и **C**.
- P8.2 Рассчитайте теоретический выход продукта **C** в мг, исходя из количества исходного вещества **P**.
- P8.3 Рассчитайте практический выход продукта **C** в %.
- P8.4 Определите температуру плавления продукта **C**.
- P8.5 Определите значения R_f соединений **P**, **A** и **C**.



P8.6 Основываясь на Ваших наблюдениях и ожидаемой реакционной способности, выберите правильные утверждения:

- a) NaOH депротонирует OH-группу парацетамола с образованием окрашенного фенолята.
- b) NaOH удаляет метильный протон ацетамида.
- c) NaOH не реагирует с парацетамолом; он реагирует только с H⁺, который образуется после добавления иодэтана.
- d) Депротонированный анионный субстрат обладает гораздо более высокой реакционной способностью, чем нейтральный парацетамол.
- e) Нуклеофильное замещение иодэтаном обычно протекает по механизму S_N1 (то есть, скорость не зависит от концентрации и реакционной способности нуклеофила).
- f) Функциональная группа ацетамида устойчива по отношению к водной кислоте (водн. HCl).
- g) Функциональная группа ацетамида устойчива по отношению к основанию (NaOH в 95% EtOH).
- h) Функциональная группа арилэтилового эфира устойчива по отношению к водной кислоте (водн. HCl).
- i) Продукт **В** является солью (содержит катион и анион).
- j) Продукт **С** является солью.

P8.7 На последней стадии процесса мочевины и уксусная кислота реагируют с образованием ацетата аммония и реакционноспособной молекулы:

- a) циановодорода, H-C≡N,
- b) фульминовой (гремучей) кислоты, ⁽⁻⁾O-N⁽⁺⁾≡C-H,
- c) изоцианид водорода, H-N⁽⁺⁾≡C⁽⁻⁾,
- d) изоциановой кислоты, H-N=C=O.