

Оглавление

Задания экспериментального тура	1
<i>Девятый класс</i>	<i>1</i>
<i>Десятый класс</i>	<i>4</i>
<i>Одиннадцатый класс</i>	<i>7</i>
Решение заданий экспериментального тура	10
<i>Девятый класс</i>	<i>10</i>
<i>Десятый класс</i>	<i>13</i>
<i>Одиннадцатый класс</i>	<i>17</i>

Задания экспериментального тура

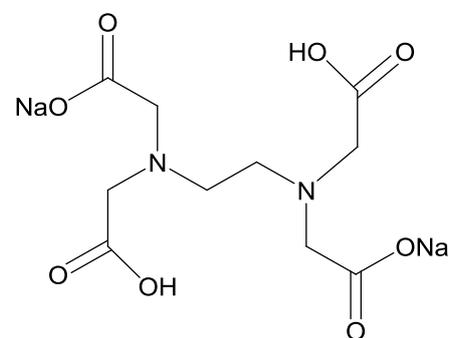
Девятый класс



Минерал карналлит, названный в честь немецкого горного инженера Рудольфа фон Карналла, имеет важное практическое значение. В России находится одно из крупнейших мировых месторождений этого минерала – Соликамское. Минерал находит применение в химической промышленности для производства калия и магния, а также в сельском хозяйстве как калийное удобрение.

Известно, что в состав карналлита входят хлориды калия и магния. Количественный состав карналлита можно определить, используя титриметрический метод анализа. Так, суммарное количество хлоридов калия и магния можно рассчитать по результатам титрования по методу Мора. Сущность метода заключается в осаждении хлорид-ионов в виде хлорида серебра при титровании стандартным раствором нитрата серебра в присутствии индикатора – хромата калия. В точке эквивалентности, когда все хлорид-ионы осаждаются, образуется хромат серебра красного цвета.

Для определения содержания ионов магния удобнее всего использовать комплексометрическое титрование. В этом методе в качестве титранта используют динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА или трилон Б: $(\text{NaOOCCH}_2)(\text{HOOCCH}_2)\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$



Трилон Б

$\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COONa}))$), которая с катионами большинства металлов, кроме щелочных, дает устойчивые комплексные соединения состава 1:1. Точку эквивалентности фиксируют с помощью металлоиндикаторов, например, эриохрома черного Т. Данный индикатор также образует комплекс с ионом магния, имеющий характерную окраску, но менее устойчивый, чем комплекс магния с ЭДТА. Поэтому при титровании высвобождается свободный индикатор, имеющий другую окраску по сравнению с индикатором, связанным в комплекс, вследствие чего в точке эквивалентности происходит изменение окраски.

Вам выдана мерная колба, содержащая образец растворенного карналлита, и методики argentометрического и комплексометрического

титрования. Внимательно ознакомьтесь с методиками и проведите количественное определение хлорида калия и хлорида магния (в граммах) в выданном Вам растворе.

Ответьте на теоретические вопросы:

1. Какие еще минералы, содержащие калий или магний, Вам известны? Приведите их названия и составы (по два минерала для каждого металла).

2. Известно, что помимо хлоридов калия и магния в состав карналлита входит гидратная вода. Пусть в Вашем распоряжении есть карналлит состава $KCl \times MgCl_2 \times 6H_2O$. Предложите способ выделения чистого магния из карналлита. Опишите последовательность операций и запишите уравнения всех протекающих при этом химических реакций.

3. Норма внесения калийных минеральных удобрений под картофель составляет в среднем 120 кг на 1 га в пересчете на K_2O . Но картофель – культура, чувствительная к хлору, поэтому для него рекомендуется использовать калийные удобрения с малым содержанием хлора или без хлора, например, калимагнезию ($K_2SO_4 \times MgSO_4$).

Предложите способ превращения карналлита в сульфаты калия и магния. Рассчитайте, какую массу карналлита состава $KCl \times MgCl_2 \times 6H_2O$ необходимо взять для удобрения 1 га картофельного поля.

4. Почему комплексометрическое титрование магния проводят в среде аммиачного буфера?

Реактивы: дистиллированная вода, 0.02М $AgNO_3$, 0.01М ЭДТА, насыщенный раствор K_2CrO_4 , эриохром черный Т, аммиачный буфер.

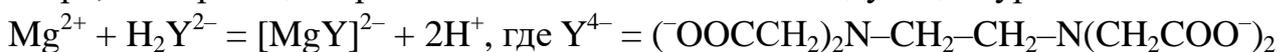
Оборудование: Колба мерная (100 мл) с пробкой, воронка стеклянная для заполнения бюретки, колба коническая для титрования (250 мл) – 2-3 шт., пипетка (10 мл), бюретка (25 мл), мерный цилиндр (100 мл), стакан стеклянный для слива, груша для отбора растворов, шпатель, водяная баня.

Методика определения

1. Определение хлоридов по методу Мора. Выданный Вам раствор в мерной колбе доведите до метки, закройте пробкой и тщательно перемешайте, многократно переворачивая колбу. С помощью воронки залейте в бюретку стандартный раствор нитрата серебра, заполните носик бюретки. С помощью пипетки отберите аликвоту анализируемого раствора объемом 10 мл и перенесите ее в колбу для титрования, прибавьте 3 – 4 капли насыщенного раствора хромата калия и титруйте при энергичном перемешивании раствора с образующимся в процессе осадком. Титрование заканчивайте, когда чисто-желтый цвет осадка приобретет красно-бурый оттенок (этот переход должен произойти от одной

лишней капли титранта). Повторите аналогичную процедуру, пока не получите три результата, отличающиеся не более чем на 0.1 мл. Результаты усредните и рассчитайте суммарное содержание (в моль) хлоридов в выданном Вам растворе. Бюретку, воронку и колбу для титрования промойте водопроводной водой, затем ополосните дистиллированной водой.

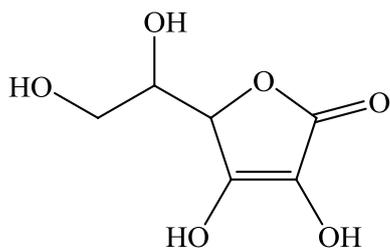
2. Определение магния методом комплексонометрии. Ополосните стенки бюретки небольшим количеством раствора ЭДТА. С помощью воронки заполните бюретку стандартным раствором ЭДТА. С помощью пипетки отберите аликвоту анализируемого раствора объемом 10 мл и перенесите ее в колбу для титрования, добавьте 70–80 мл дистиллированной воды и нагрейте до 60–70 °С на водяной бане. К нагретому раствору прибавьте 5 мл аммиачного буфера и на кончике шпателя индикатор эриохром черный Т до образования винно-красной окраски. Титруйте раствор стандартным раствором ЭДТА до перехода окраски из винно-красной в синюю. Повторите аналогичную процедуру, пока не получите три результата, отличающиеся не более чем на 0.1 мл. Результаты усредните и рассчитайте содержание хлорида магния (в граммах) в выданном Вам растворе, если реакция протекает в соответствии со следующим уравнением:



С учетом результатов, полученных при использовании метода Мора, рассчитайте содержание хлорида калия (в граммах) в выданном растворе.

Десятый класс

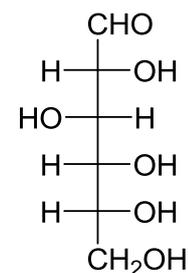
Лекарственный препарат «Аскорбиновая кислота с глюкозой» является известным витаминным средством, оказывающим метаболическое действие, участвующим в регулировании окислительно-восстановительных процессов, регенерации тканей. При его применении отмечается повышение устойчивости организма к инфекциям.



аскорбиновая кислота

Количественное определение действующих компонентов данного лекарственного препарата можно проводить при совместном присутствии, используя метод иодометрического титрования. Это возможно благодаря различной скорости

окисления аскорбиновой кислоты и глюкозы раствором иода. Аскорбиновая кислота мгновенно окисляется до дегидроаскорбиновой кислоты ($C_6H_6O_6$), имеющей в структуре три карбонильные группы, при добавлении стандартного раствора иода, поэтому для нее хорошо применим метод прямой иодометрии. Глюкоза, несмотря на легкую окисляемость альдегидной группы, окисляется достаточно медленно, что не мешает определить аскорбиновую кислоту в ее присутствии.



D-Глюкоза

Вам выдан образец лекарственного препарата «Аскорбиновая кислота с глюкозой» и методика определения аскорбиновой кислоты методом иодометрического титрования. Внимательно ознакомьтесь с методикой и проведите количественное определение аскорбиновой кислоты (в граммах) в выданном лекарственном препарате.

Ответьте на теоретические вопросы:

1. Напишите структурные формулы аскорбиновой кислоты и глюкозы. Сколько хиральных центров (асимметрических атомов углерода) содержит каждая молекула? Отметьте их на структурных формулах (*). Сколько пространственных изомеров аскорбиновой кислоты существует? В каком случае число хиральных центров в молекуле глюкозы отличается от указанного Вами? С чем связано медленное окисление глюкозы иодом?

2. Запишите уравнения всех химических реакций, протекающих при выполнении эксперимента (3 уравнения), используя в случае органических соединений структурные формулы.



3. Почему титрование раствором тиосульфата следует проводить в диапазоне рН 5–7? Какие процессы происходят в сильноокислой / сильнощелочной среде? Ответ подтвердите соответствующими уравнениями реакций.

4. С какой целью в раствор тиосульфата натрия добавляют карбонат натрия?

5. Почему при титровании иода раствором тиосульфата натрия крахмал прибавляют в конце титрования?

Реактивы: дистиллированная вода, 0.02 М I₂, ~0.02 М Na₂S₂O₃, 0.005 М K₂Cr₂O₇, 0.2% крахмал, 1 М H₂SO₄, KI (тв.).

Оборудование: Колба мерная (100 мл) с пробкой, воронка стеклянная для заполнения бюретки, колба коническая для титрования (250 мл) – 2–3 шт., пипетка (10 мл), бюретка (25 мл) – 2 шт., цилиндр мерный (25 мл), стакан стеклянный для слива, груша для отбора растворов, стекло часовое или пробка – 3 шт., бюксы для навесок иодида калия и анализируемого лекарственного препарата.

Методика определения

1. Стандартизация раствора тиосульфата натрия. С помощью воронки залейте в одну из бюреток раствор тиосульфата натрия, заполните носик. Отберите пипеткой 10 мл стандартного раствора дихромата калия и перенесите в колбу для титрования, прибавьте 15 мл 1М раствора серной кислоты, отмеренного цилиндром, и 1 г иодида калия, предварительно растворенного в 1–2 мл воды. Колбу закройте пробкой или часовым стеклом и оставьте стоять в темном месте на 5–7 мин, так как реакция между дихроматом и иодидом калия протекает во времени.

По истечении указанного времени выделившийся иод оттитруйте раствором тиосульфата натрия, прибавляя его сначала быстро, затем медленно, по каплям, при перемешивании до получения светло-желтой окраски раствора. После этого прибавьте 1–2 мл раствора крахмала, перемешайте и продолжайте титрование по каплям до перехода синей окраски раствора в бесцветную. Повторите аналогичную процедуру, пока не получите три результата, отличающиеся не более чем на 0.1 мл. Рассчитайте среднюю концентрацию раствора тиосульфата натрия.

2. Приготовление раствора определяемого лекарственного препарата. Выданный Вам образец лекарственного препарата количественно перенесите в мерную колбу на 100 мл, растворите в небольшом объеме воды, перемешайте и доведите раствор в колбе до метки. Закройте колбу пробкой и тщательно перемешайте, многократно переворачивая колбу.

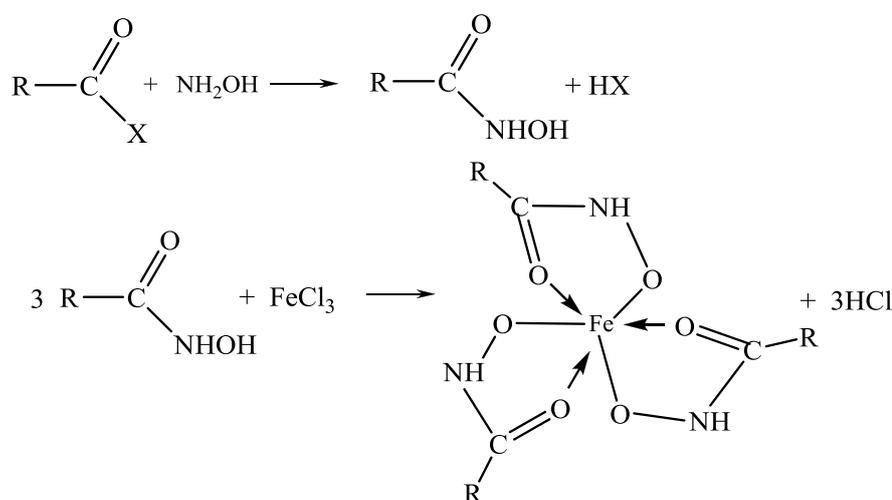
3. Определение содержания аскорбиновой кислоты методом прямой иодометрии. С помощью воронки залейте во вторую бюретку стандартный раствор иода, заполните носик. С помощью чистой пипетки отберите аликвоту приготовленного раствора лекарственного препарата объемом 10 мл и перенесите ее в колбу для титрования, добавьте мерным цилиндром 20 мл 1М раствора серной кислоты и 1–2 мл раствора крахмала. Титруйте пробу раствором иода до появления синей окраски, не исчезающей в течение 30 сек. Повторите аналогичную процедуру, пока не получите три результата, отличающиеся не более чем на 0.1 мл. Результаты усредните и рассчитайте содержание аскорбиновой кислоты в выданном лекарственном препарате.

Одиннадцатый класс

Ароматические соединения, содержащие различные функциональные группы, широко используются в медицинской практике в качестве антисептиков, анальгетиков, противовоспалительных и жаропонижающих средств.



В фармацевтическом анализе оценка подлинности органических лекарственных препаратов в большинстве случаев сводится к проведению качественных реакций функциональных групп. Среди них можно выделить реакции, основанные на образовании окрашенных хелатных комплексов с катионами некоторых металлов (чаще всего Cu^{2+} и Fe^{3+}). Одной из таких реакций является гидроксамовая проба, применяемая для идентификации производных карбоновых кислот: в щелочной среде гидроксилламин, реагируя с амидами, сложными эфирами и другими производными, образует гидроксамовые кислоты, которые после подкисления минеральной кислотой и последующего прибавления хлорида железа (III) образуют красные или краснокоричневые хелатные комплексы:



Вам выданы десять пронумерованных склянок, содержащих субстанции лекарственных средств или их предшественников:

- *para*-аминосалициловая (2-гидрокси-4-аминобензойная) кислота,
- сульфаниловая (4-аминобензолсульфоная) кислота,
- салициловая (2-гидроксибензойная) кислота,
- тимол (2-изопропил-5-метилфенол),
- аспирин (2-ацетоксибензойная кислота),
- парацетамол (*para*-ацетаминофенол),
- фенацетин (*N*-(4-этоксифенил)ацетамид),

- бензойная кислота,
- анестезин (этил-4-аминобензоат),
- *пара*-аминофенол.

Ответьте на теоретические вопросы:

1. Изобразите структурные формулы всех определяемых веществ.
2. Какие из препаратов нельзя хранить в условиях повышенной влажности? Ответ аргументируйте и подтвердите уравнениями химических реакций.
3. Предложите план определения данных веществ с использованием имеющихся на рабочих столах реактивов. Запишите уравнения реакций обнаружения функциональных групп в общем виде.
4. Используя находящиеся на столе реактивы и оборудование, определите вещества в пробирках. Опишите ход определения.
5. Получите у наблюдателя таблетку лекарственного вещества и, используя метод ТСХ, определите, какая таблетка – аспирин или парацетамол – была Вам выдана. При проведении ТСХ анализа в качестве метчиков используйте ранее выданные Вам соответствующие субстанции. В листе ответов зарисуйте вид полученных хроматограмм и рассчитайте R_f для метчиков и определяемого лекарственного вещества.

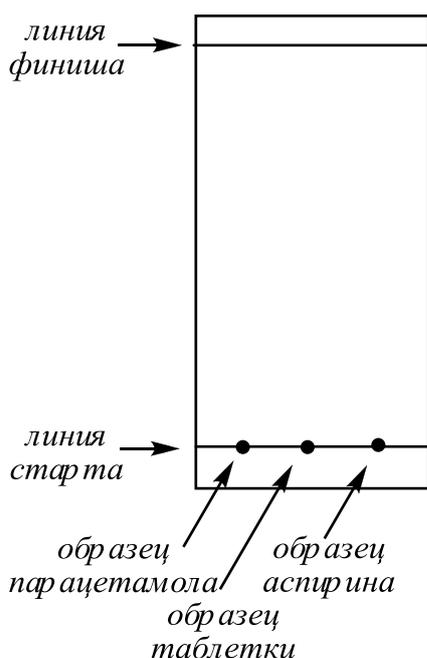
Реактивы: дистиллированная вода, 10% водные растворы NaOH, NaHCO₃, HCl, 1% водный раствор FeCl₃, свежеприготовленный щелочной раствор NH₂OH в 96% этаноле, этанол.

Оборудование: штатив с пробирками (15 шт.), капельницы с растворами реактивов (6 шт.), шпатель, водяная баня.

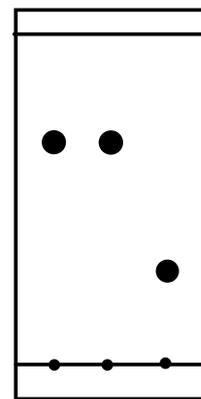
Для ТСХ: ступка с пестиком для измельчения таблетки, этанол для растворения образцов, три короткие пробирки, пластины Silufol или Sorbfil, элюенты (хлороформ: этанол (99: 1), хлороформ: аммиак: пропанол-2 (9: 2: 9)), хроматографическая камера (2 шт.), капилляры, проявитель – 5% водный раствор FeCl₃.

Методика проведения ТСХ анализа

Выданную таблетку измельчите в ступке при помощи пестика. В короткую пробирку поместите несколько миллиграммов полученного порошка и растворите примерно в 1 мл этанола. В две другие короткие пробирки поместите такие же количества ранее распознанных образцов аспирина и парацетамола, соответственно, и растворите их примерно в 1 мл этанола.



В первую хроматографическую камеру (стакан, накрытый чашкой Петри) поместите элюент №1 – хлороформ: этанол (99: 1), во вторую камеру – элюент №2 – хлороформ: аммиак: пропанол-2 (9: 2: 9). Высота элюентов в стаканах не должна быть больше 0.5 см. Камеры накройте и оставьте на некоторое время (15–20 мин) насыщаться парами растворителей.



На двух хроматографических пластинках размером 4×10 см карандашом аккуратно отметьте линию старта на расстоянии примерно 1 см от края пластинки. На линии старта отметьте три точки на расстоянии 1 см друг от друга и с помощью капилляра нанесите:

- 1 – спиртовой раствор первого метчика (парацетамола),
- 2 – спиртовой раствор анализируемого лекарственного вещества,
- 3 – спиртовой раствор второго метчика (аспирина).

Первую пластину поместите в камеру с элюентом №1, вторую – в камеру с элюентом №2 и выдерживайте до тех пор, пока элюенты не поднимутся практически до верха пластинки. Пластинки извлеките из камер, зафиксируйте карандашом линию финиша элюента.

После высушивания пластинки обрызгайте проявителем – 5% раствором хлорида железа (III). Обведите карандашом проявившиеся сине-фиолетовые пятна. Для всех пятен рассчитайте R_f .

R_f – это отношение длины пробега вещества (расстояние от линии старта до центра пятна) к длине пробега растворителя (расстояние от линии старта до линии финиша).

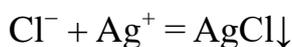
Сравнивая значения R_f , сделайте вывод о том, таблетка какого лекарственного вещества Вам была выдана.

Решение заданий экспериментального тура

Девятый класс

Авторы: Тарасова И.В., Кострюков С.Г.

Титрование по методу Мора позволяет рассчитать количество хлорид-ионов в выданном растворе. При титровании протекает реакция:



Поскольку ионы реагируют в соотношении 1:1, количество хлорид-ионов в аликвоте равно количеству ионов серебра, пошедших на титрование:

$$n(\text{Cl}^-) = n(\text{Ag}^+) = \frac{C(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)}{1000}$$

При этом нужно учесть, что количество вещества в мерной колбе относится к его количеству в аликвоте так же, как объем колбы относится к объему аликвоты.

Таким образом, расчет проводят по формуле:

$$n(\text{Cl}^-) = \frac{C(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) \cdot V_K}{1000 \cdot V_n}$$

где $C(\text{AgNO}_3)$ – концентрация стандартного раствора нитрата серебра, моль/л,

$V(\text{AgNO}_3)$ – объем стандартного раствора нитрата серебра, затраченный на титрование аликвоты, мл,

V_n – объем пипетки, мл,

V_K – объем мерной колбы с анализируемым раствором, мл.

Далее по результатам комплексонометрического титрования рассчитывается масса хлорида магния в анализируемом растворе. Поскольку по условию ЭДТА реагирует с ионами магния в соотношении 1:1, с учетом вышеприведенных рассуждений и связи массы с количеством вещества расчет проводят по формуле:

$$m(\text{MgCl}_2) = \frac{C(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}) \cdot M(\text{MgCl}_2) \cdot V_K}{1000 \cdot V_n}$$

где $C(\text{ЭДТА})$ – концентрация стандартного раствора ЭДТА, моль/л,

$V(\text{ЭДТА})$ – объем стандартного раствора ЭДТА, затраченный на титрование аликвоты, мл,

V_n – объем пипетки, мл,

V_K – объем мерной колбы с анализируемым раствором, мл,

$M(\text{MgCl}_2)$ – молярная масса MgCl_2 , г/моль.

С учетом результатов двух методов рассчитывается масса хлорида калия в

анализируемом растворе. Расчет проводят по формуле:

$$m(\text{KCl}) = \frac{[C(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) - 2 \cdot C(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА})] \cdot M(\text{KCl}) \cdot V_K}{1000 \cdot V_n}$$

Ответы на теоретические вопросы

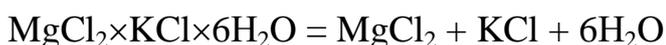
1. Минералы, содержащие калий: сильвин (KCl), сильвинит (KCl×NaCl).

Минералы, содержащие магний: магнезит (MgCO₃), доломит (MgCO₃×CaCO₃).

Минерал, содержащий одновременно калий и магний – каинит (KCl×MgSO₄×6H₂O).

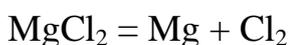
2. В промышленности технология производства магния включает три стадии: получение безводного хлорида магния MgCl₂, электролиз с выделением из хлорида жидкого магния, очистка магния.

Для получения безводного хлорида магния проводят обезвоживание карналлита MgCl₂×KCl×6H₂O нагреванием его в специальных печах:



Обезвоженный карналлит в среднем содержит 47–52 % MgCl₂, 40–46 % KCl; 5–8 % NaCl.

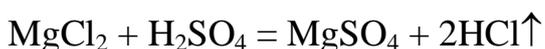
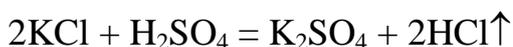
Электролитическое получение магния осуществляют в электролизере, где анодами служат графитовые пластины, а катодами – стальные пластины:



Удельная плотность магния меньше удельной плотности электролита, и поэтому магний всплывает.

Рафинирование магния осуществляют отстаиванием в печах, возгонкой или электролизом.

3. Наиболее простой способ превращения хлоридов в сульфаты заключается в обработке сухих хлоридов концентрированной серной кислотой при нагревании.



На 1 га требуется 120 кг действующего вещества, т. е. K₂O. Так как 1 моль карналлита в пересчете содержит только 0.5 моль K₂O, рассчитаем массу карналлита:

$$m(\text{KCl} \times \text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}) = 2 \times 277.5 \times 120/94 \approx 708.5 \text{ кг.}$$

4. Этилендиаминтетрауксусная кислота является слабой кислотой и в неионизированной форме образует непрочный комплекс с ионом магния. Аммонийный буфер создает слабощелочную среду, в которой происходит ионизация

кислоты, и устойчивость комплекса возрастает, что позволяет получить достоверные результаты при титровании. Титрование в сильнощелочных средах невозможно, поскольку в этих условиях наблюдается выпадение $Mg(OH)_2$.

Система оценивания

Экспериментальная работа участника оценивается, исходя из относительной погрешности ($\Delta x/x_{\text{ист}}$, %) определения масс хлоридов калия и магния в выданном растворе, где $x_{\text{ист}}$ – истинная масса хлорида калия (1), истинная масса хлорида магния (2); Δx – разница между величиной, полученной участником, и истинным значением.

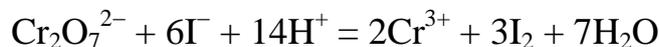
$\Delta x/x_{\text{ист}}$, %	Баллы	
	Масса KCl	Масса MgCl ₂
≤ 5	15	15
5 – 7	13	13
7 – 10	11	11
10 – 15	9	9
15 – 30	7	7
> 30	5	5

Экспериментальная работа	30 баллов
Теоретические вопросы	
Названия минералов	0.5×4 = 2 балла
Формулы минералов	0.5×4 = 2 балла
Любой адекватный способ получения магния из карналлита с описанием химизма	4 балла
Любой адекватный способ превращения карналлита в каллимагнезию	4 балла
Расчет массы карналлита	5 балла
Обоснование необходимости применения аммонийного буфера	3 балла
ИТОГО:	50 баллов

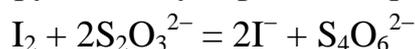
Десятый класс

Автор: Тарасова И.В.

По результатам первого титрования рассчитывается точная концентрация раствора тиосульфата натрия. При стандартизации тиосульфата натрия на первой стадии дихромат калия реагирует с иодидом калия в кислой среде:



На второй стадии иод титруют тиосульфатом натрия:



Из стехиометрии данных реакций можно заключить, что на 1 моль $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ приходится 6 моль $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: $n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 6n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$.

Поэтому расчет концентрации тиосульфата натрия проводят по формуле:

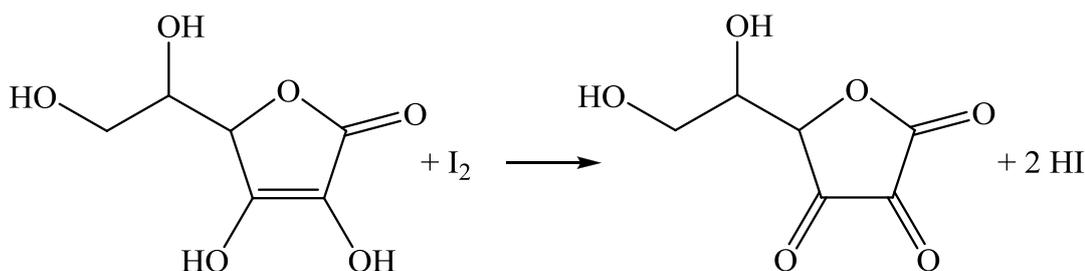
$$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{6 \cdot C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}$$

где $C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ – концентрация стандартного раствора дихромата калия, моль/л,

$V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ – объем раствора дихромата калия, взятый для титрования, мл,

$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – объем раствора тиосульфата натрия, затраченный на титрование аликвоты, мл.

Титрование по методу прямой иодометрии позволяет рассчитать массу аскорбиновой кислоты в выданном препарате. Реакция аскорбиновой кислоты с I_2 протекает в соотношении 1:1:



При этом нужно учесть, что количество вещества в мерной колбе относится к его количеству в аликвоте так же, как объем колбы относится к объему пипетки. Поэтому расчет проводят по формуле:

$$m(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = \frac{C(\text{I}_2) \cdot V_1(\text{I}_2) \cdot M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) \cdot V_K}{1000 \cdot V_n},$$

где $C(\text{I}_2)$ – концентрация стандартного раствора иода, моль/л,

$V_1(\text{I}_2)$ – объем стандартного раствора иода, затраченный на титрование аликвоты, мл,

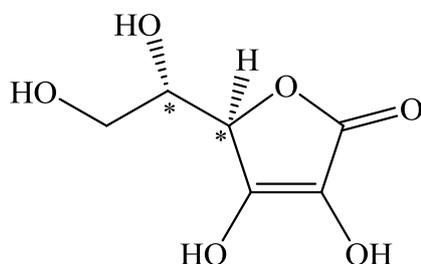
V_n – объем пипетки, мл,

V_K – объем мерной колбы с анализируемым раствором, мл,

$M(C_6H_8O_6)$ – молярная масса аскорбиновой кислоты, г/моль.

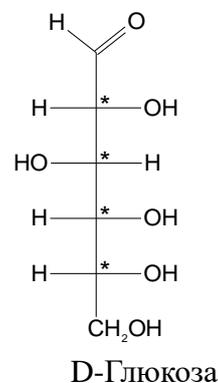
Ответы на теоретические вопросы

1. Структурные формулы с указанием хиральных центров:



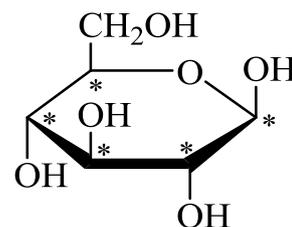
Аскорбиновая кислота

(γ -лактон 2,3-дегидро-*L*-гулоновой кислоты)



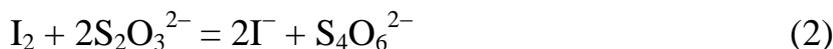
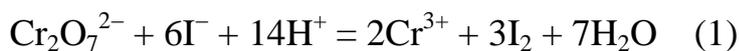
D-Глюкоза

В структуре аскорбиновой кислоты есть два хиральных центра, а в структуре глюкозы – 4 хиральных центра. Поскольку для каждого хирального центра существует две возможных конфигурации, то существует 4 пространственных изомера аскорбиновой кислоты. Число хиральных центров в молекулы глюкозы будет равно 5 в случае ее циклической формы.

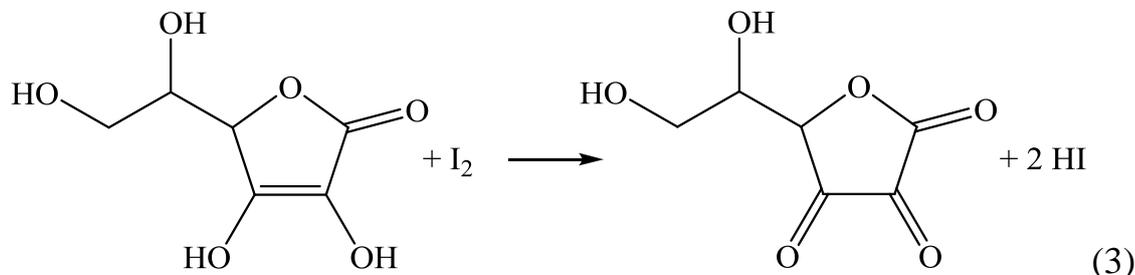


Медленное окисление глюкозы иодом связано с необходимостью раскрытия цикла при ее переходе в открытую форму, непосредственно подвергающуюся окислению.

2. При стандартизации раствора тиосульфата натрия протекают реакции:



При прямом иодометрическом титровании протекает реакция окисления (3) аскорбиновой кислоты до дегидроаскорбиновой кислоты:

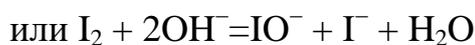
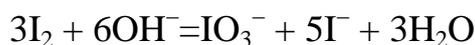


3. Титрование тиосульфатом натрия проводят в данном диапазоне pH, потому что только в этих условиях иод быстро и стехиометрично окисляет тиосульфат-ион по реакции (2).

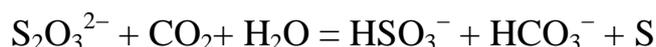
В сильноокислой среде происходит разложение тиосульфата натрия:



В щелочной среде начинает диспропорционировать иод по уравнению:



4. Тиосульфат натрия в растворе частично превращается в сульфит под действием угольной кислоты, которая образуется в растворе вследствие поглощения углекислого газа из воздуха:



Карбонат натрия выполняет роль стабилизатора, связывая поглощающийся углекислый газ и блокируя протекание этой реакции:



5. В присутствии большого избытка иода крахмал образует с ним крайне прочный комплекс, медленно разрушающийся в процессе титрования, поэтому во избежание данного негативного процесса крахмал добавляют в конце титрования, когда раствор изменяет окраску с бурой на соломенно-желтую.

Система оценивания

Экспериментальная работа участника оценивается, исходя из относительной погрешности ($\Delta x/x_{\text{ист}}$, %) определения концентрации тиосульфата натрия и массы аскорбиновой кислоты, где $x_{\text{ист}}$ – истинное значение концентрации тиосульфата натрия (1), истинная масса аскорбиновой кислоты (2); Δx – разница между величиной, полученной участником, и истинным значением.

$\Delta x/x_{\text{ист}}$, %	Баллы	
	Определение концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Определение массы аскорбиновой кислоты
≤ 5	15	15
5 – 7	13	13
7 – 10	11	11
10 – 15	9	9
15 – 30	6	6
> 30	3	3

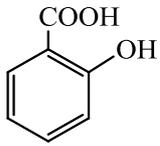
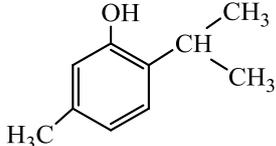
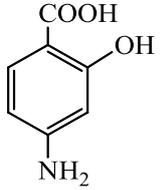
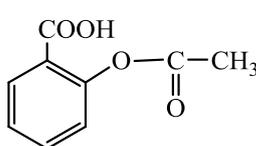
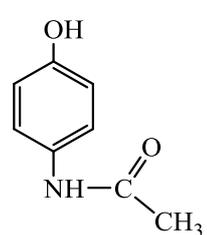
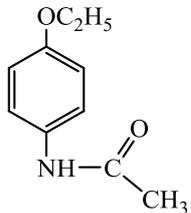
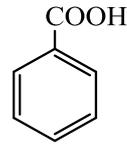
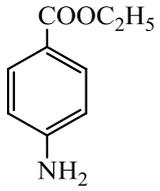
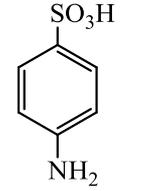
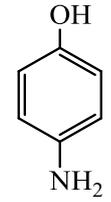
Экспериментальная работа	30 баллов
Теоретические вопросы	

<p>1. Верное указание хиральных центров в молекулах определяемых веществ</p> <p>Расчет числа пространственных изомеров аскорбиновой кислоты</p> <p>Указание случая, когда число хиральных центров в молекуле глюкозы отличается от отмеченного на формуле</p> <p>Указание причины медленного окисления глюкозы иодом</p>	<p>1×2 = 2 балла</p> <p>1 балл</p> <p>1 балл</p> <p>2 балла</p>
2. Уравнения реакций (1)–(3)	2×3 = 6 баллов
3. Указание процессов, протекающих в сильноокислой / сильнощелочной среде (уравнения реакций)	2×2 = 4 балла
4. Объяснение роли карбоната натрия	2 балла
5. Объяснение причины добавления крахмала в конце титрования	2 балла
ИТОГО:	50 баллов

Одиннадцатый класс

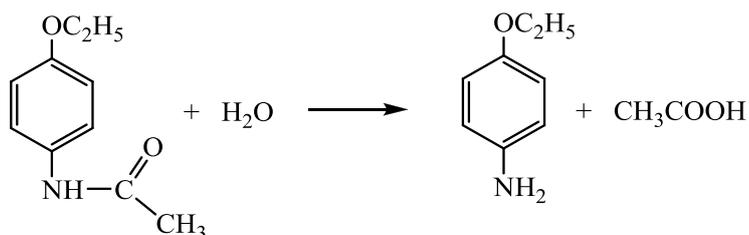
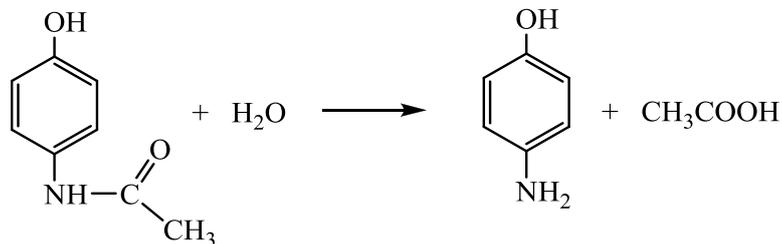
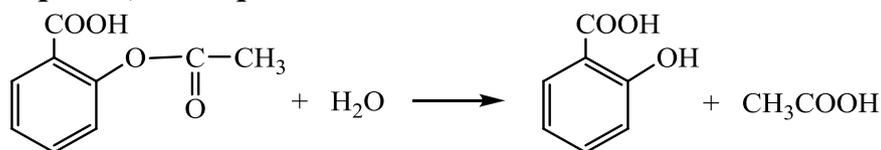
Автор: Тарасова И.В.

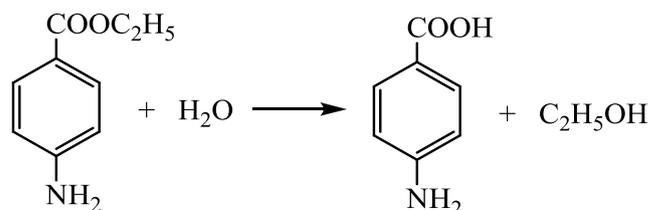
1. Структурные формулы определяемых веществ:

 <p>Салициловая кислота</p>	 <p>Тимол</p>	 <p><i>p</i>-Аминосалициловая кислота</p>	 <p>Аспирин</p>	 <p>Парацетамол</p>
 <p>Фенацетин</p>	 <p>Бензойная кислота</p>	 <p>Анестезин</p>	 <p>Сульфаниловая кислота</p>	 <p><i>p</i>-Аминофенол</p>

2. Во влажном воздухе нельзя хранить препараты, способные подвергаться гидролизу. Так, во влажной атмосфере будут медленно гидролизироваться препараты, содержащие сложноэфирные и амидные группы – аспирин, парацетамол, фенацетин, анестезин.

Уравнения реакций гидролиза:





3. Предложенный для определения набор веществ включает ароматические соединения, имеющие в бензольном кольце различные функциональные группы – фенольный гидроксил, аминогруппу, карбоксильную, сложноэфирную и амидную группы, сульфогруппу, причем большинство соединений содержит две функциональные группы.

Поэтому при составлении схемы анализа следует рассмотреть действие предложенных реактивов на имеющиеся в соединениях функциональные группы.

1) В растворе гидроксида натрия вследствие солеобразования растворяются все соединения, содержащие кислотные группы – карбоксильную, сульфогруппу, фенольный гидроксил.



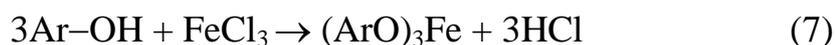
2) При действии гидрокарбоната натрия все соединения с выраженными кислотными свойствами вытесняют из реагента углекислый газ (соединения с карбоксильной и сульфогруппой).



3) В растворе соляной кислоты вследствие солеобразования будут растворяться все соединения, содержащие первичную ароматическую аминогруппу.



4) При действии хлорида железа (III) соединения, содержащие фенольный гидроксил, будут давать интенсивную сине-фиолетовую окраску.



5) Производные карбоновых кислот – амиды и сложные эфиры дают положительную гидроксамовую пробу, описанную в условии.

Исходя из этого, можно предложить одну из возможных схем для определения выданных соединений:

Определяемое вещество	Реактивы				
	NaOH	NaHCO ₃	HCl	FeCl ₃	NH ₂ OH, FeCl ₃
Салициловая кислота	Р-рение	Р-рение CO ₂ ↑		Фиолетовый	
Тимол	Р-рение			Фиолетовый	
ПАСК	Р-рение	Р-рение CO ₂ ↑	Р-рение	Фиолетовый	
Аспирин	Р-рение	Р-рение CO ₂ ↑			Красный
Парацетамол	Р-рение			Фиолетовый	Красный
Фенацетин					Красный
Бензойная кислота	Р-рение	Р-рение CO ₂ ↑			
Анестезин			Р-рение		Красный
Сульфаниловая кислота	Р-рение	Р-рение CO ₂ ↑	Р-рение		
<i>n</i> -Аминофенол	Р-рение		Р-рение	Фиолетовый	

4. Согласно таблице, сначала все исследуемые соединения испытываем на отношение к раствору гидроксида натрия – все соединения, за исключением анестезина и фенацетина, растворяются.

В пробирку внести шпателем небольшое количество вещества и добавить ~ 1 мл раствора щелочи, тщательно перемешать.

Анестезин, в отличие от фенацетина, имеет аминогруппу, за счет которой будет растворяться в растворе соляной кислоты. Таким образом, на данном этапе мы сможем определить анестезин и фенацетин.

В пробирку внести шпателем небольшое количество вещества и добавить ~ 1 мл раствора соляной кислоты, тщательно перемешать.

Далее к оставшимся 8 соединениям прибавляем раствор гидрокарбоната натрия – в пяти пробирках с бензойной, салициловой, *n*-аминосалициловой, сульфаниловой кислотами и аспирином наблюдается выделение пузырьков углекислого газа. Таким образом, на этом этапе мы делим соединения на две

группы.

В пробирку внести шпателем небольшое количество вещества и добавить ~ 1 мл раствора гидрокарбоната натрия, перемешать.

В группе кислот только сульфаниловая и *n*-аминосалициловая кислоты имеют аминогруппы, поэтому при добавлении раствора соляной кислоты они будут растворяться, а бензойная и салициловая кислоты и аспирин – не будут.

Сульфаниловую и *n*-аминосалициловую кислоты легко различить действием раствора хлорида железа (III) – только вторая кислота имеет фенольный гидроксил и даст фиолетовую окраску. Аналогичным образом среди бензойной кислоты, салициловой кислоты и аспирина обнаруживается салициловая кислота.

В пробирку внести шпателем небольшое количество вещества и добавить ~ 1 мл воды, перемешать, затем добавить 1-2 капли раствора хлорида железа (III).

Бензойную кислоту и аспирин можно различить, используя гидроксамовую пробу – она будет положительной только в случае аспирина.

В пробирку внести шпателем небольшое количество вещества и добавить ~ 3 мл этанола, прибавить 1 мл щелочного раствора гидроксиламина, встряхнуть и нагреть на кипящей водяной бане в течение 5 мин. Пробирку охладить и добавить ~ 1 мл соляной кислоты и 2-4 капли раствора хлорида железа (III).

В группе веществ, не вытесняющих углекислый газ из гидрокарбоната натрия, только *n*-аминофенол имеет аминогруппу и будет растворяться в растворе соляной кислоты.

На этом этапе остались два соединения – тимол и парацетамол. Оба соединения имеют фенольный гидроксил, поэтому дают положительную реакцию с хлоридом железа (III), но только парацетамол дает положительную гидроксамовую пробу.

5. Тонкослойная хроматография – это способ анализа, основанный на различном сродстве разделяемых веществ к неподвижной (сорбент) и подвижной (элюент) фазам. Как правило, чем лучше вещество сорбируется неподвижной фазой, тем медленнее вещество двигается по пластине, тем меньше для него будет величина R_f . Этот показатель меняется в зависимости от природы элюента. В методике используется хроматографирование с использованием двух элюентов: элюент №1 позволяет обнаружить парацетамол, элюент № 2 – аспирин.

Определение выданной таблетки лекарственного препарата основано на сравнении величин R_f заведомо известных метчиков и анализируемого веществ-

ва. Если R_f метчика совпадает с R_f анализируемого вещества при хроматографировании в идентичных условиях, то можно сделать вывод о идентичности метчика и исследуемого вещества.

Система оценивания:

1. Структурные формулы (0.5×10)	5 баллов
2. Аргументированный ответ с указанием причины Уравнения реакций (0.5×4)	1 балл 2 балла
3. План определения Уравнения реакций (1)–(7) (1×7) <i>(оцениваются уравнения реакций как в общем виде, так и на примере конкретных соединений)</i>	6 баллов 7 баллов
4. Определение веществ (2×10)	20 баллов
5. Расчет всех R_f (по 2 балла за каждую хроматограмму) Определение таблетки	4 балла 5 баллов
ИТОГО:	50 баллов

За нарушение правил работы в лаборатории может сниматься от 1 до 3 баллов.

За каждое выданное дополнительно вещество снимается 1 балл.