

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ САХА (ЯКУТИЯ)
ГБОУ «ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЙ ФОРУМ «ЛЕНСКИЙ КРАЙ»
ГАУ ДО РС(Я) «МАЛАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ САХА (ЯКУТИЯ)»
ФГАОУ ВПО «СЕВЕРО-ВОСТОЧНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. М.К.
АММОСОВА»**



**XXIII МЕЖДУНАРОДНАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ «ТУЙМААДА»
XXIII INTERNATIONAL SCHOOL OLYMPIAD «TUUMAADA»**

**ХИМИЯ
CHEMISTRY**



**II (экспериментальный) этап
Second (experimental) round
Старшая лига
Seniorleague**

Якутск 2016

Техника безопасности

При работе в химической лаборатории необходимо соблюдать следующие правила:

- Работа должна быть предварительно спланирована Вами; запрещается проводить любые опыты с оборудованием и реактивами, не прописанные в настоящем комплекте заданий.
- На лабораторном столе во время работы не должно быть посторонних предметов.
- В лаборатории следует работать в лабораторном халате, волосы должны быть убраны.
- Строго запрещается принимать в лаборатории пищу и пить.
- Запрещается пробовать на вкус или нюхать реактивы.
- До и после выполнения работы необходимо вымыть руки.
- Все опыты с ядовитыми и пахучими веществами выполнять в вытяжном шкафу.
- Твердые химические реактивы брать только шпателем или ложечкой (не руками!).
- Неизрасходованные реактивы не высыпать и не выливать обратно в те сосуды, откуда они были взяты.
- При нагревании растворов и веществ в пробирке необходимо использовать держатель.
- Отверстие пробирки должно быть направлено в сторону от себя и других работающих.
- Нельзя наклоняться над сосудом, в котором происходит нагревание или кипячение жидкости.
- При необходимости определить запах выделяющихся при реакции газов нужно легким движением ладони направить струю газа от горла сосуда к себе и осторожно вдохнуть.

- При разбавлении концентрированных кислот и щелочей небольшими порциями приливать кислоту (или концентрированный раствор щелочи) в воду, а не наоборот.
- Опасные продукты реакции сливать только в соответствующие банки в вытяжном шкафу.
- Со всеми возникающими вопросами сразу же обращаться к членам жюри.
- Немедленно сообщать членам жюри или ответственным за лабораторию о любых случаях разлития растворов, несчастных случаях или травмах.

Меры предосторожности при работе с кровью:

- Ко всем образцам крови следует относиться как к потенциально опасным в плане наличия возбудителей вирусных инфекций.
- При взятии и анализе крови необходимо соблюдение мер безопасности. Работа проводится в перчатках. На лицо надеваются, маска или защитные щитки.
- В процессе работы с кровью и другими биологическими жидкостями перчатки **один раз в 30 минут** мойте водой с мылом, не снимая их, и вытрите насухо бумажным полотенцем.
- При повреждении кожных покровов необходимо немедленно снять перчатки, выдавить кровь из ранки; затем под проточной водой тщательно вымыть руки с мылом, обработать их 70% раствором спирта и смазать рану 5% раствором йода, заклеить ее пластырем и надеть другие перчатки. При загрязнении рук кровью следует немедленно обработать их в течение 30 секунд тампоном, смоченным кожным антисептиком, затем вымыть их двукратно теплой водой с мылом.
- При попадании крови или других биологических жидкостей на слизистые глаз их следует сразу же промыть водой или раствором KMnO_4 1:10000,

Экспериментальный тур

слизистую носа обработать 1% раствором протаргола, слизистую рта прополоскать 70% раствором спирта или 0,05% раствором KMnO_4 .

- Поверхности рабочих столов в конце рабочего дня (а в случае загрязнения кровью - немедленно) обрабатываются дезинфицирующими средствами, предназначенными для обработки поверхностей, по режимам, изложенным в методических указаниях на данное средство.

Реактивы**Задание 1**

Реактив	Комплект	Объем в 1 компл., мл
5% Тирозин, водный раствор	1	10 мл
5% Глицин, водный раствор	1	10 мл
5% Аскорбиновая кислота, водный раствор	1	10 мл
Белок, водный раствор	1	10 мл
5% Глюкоза, водный раствор	1	10 мл
5% Цистеин, водный раствор	1	10 мл
HNO ₃ , концентрированный раствор	Общий, в вытяжном шкафу	100 мл
5% CuSO ₄ , водный раствор	1	20
20% NaOH, водный раствор	1	20
5% Pb(CH ₃ COO) ₂ , водный раствор	1	20

Задание 2

Реактив	Комплект	Объем в 1 компл., мл
Раствор 0,06 моль/л CdSO ₄ + H ₂ SO ₄	1 на 2 чел.	30
Раствор 0,1 моль/л NaOH	1 на 2 чел.	30
Раствор 0,0050 моль/л K ₃ [Fe(CN) ₆] + фосфатный буфер	1	20
Раствор 0,2 моль/л ZnSO ₄ + 0,15 моль/л KI	1 на 2 чел.	40
Раствор 7,5% HCl	1	40
0,02-0,08 моль/л Na ₂ S ₂ O ₃	1	100
крахмал	1	10
~ 0,0100 моль/л K ₂ Cr ₂ O ₇ (точная концентрация указана на этикетке)	1	30
2 моль/л H ₂ SO ₄	1	100
20% KI	1 на 2 чел.	40

Химическая посуда и реактивы**Задание 1**

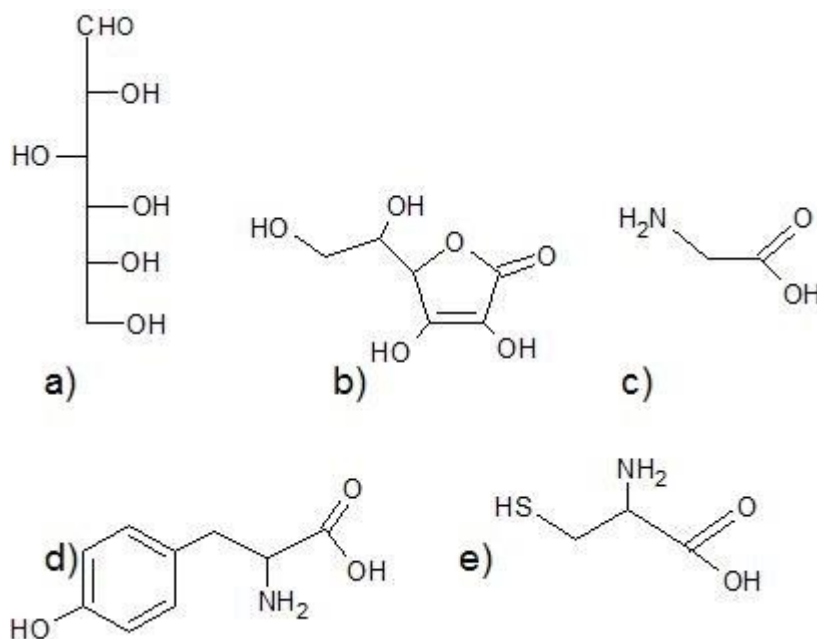
Посуда/оборудование	Комплект	Кол-во в 1 компл., шт
Пробирка	1	5
Пипетка для отбора проб	1	1
Спиртовка	1 на 2 чел.	1
Пробиркодержатель	1	1
Штатив для пробирок	1	1

Задание 2

Посуда/оборудование	Комплект	Кол-во в 1 компл., шт
Химический стакан на 20-50 мл или колба Эрленмейера на 100 мл	1	2-3
Микропипетка на 2 мл	1	1
Мерная пробирка на 10 мл	1	2
Водяная баня или термошкаф	На общем столе.	1
Фильтровальная бумага 5x5 см	1	4
Стеклянная палочка	1	1
Бюретка на 25 мл	1	1
Воронка для бюретки	1	1
Стеклянная воронка	1	2
Колба Эрленмейера на 100-250 мл	1	2
Пипетка Мора на 5 мл	1	1
Мерная пипетка на 5-10 мл	1	1
Мерный цилиндр на 20-50 мл	1	1
Мерная колба на 100 мл с резиновой пробкой	1	1
Перчатки одноразовые	1	1 пара
Маска одноразовая	1	1

Задание 1

Кровь — жидкая подвижная соединительная ткань внутренней среды организма, которая состоит из жидкой среды — плазмы и взвешенных в ней клеток — форменных элементов: клеток лейкоцитов, постклеточных структур (эритроцитов) и тромбоцитов (кровяные пластинки). Кровь в своем составе содержит большое количество различных органических веществ: белки, жиры, углеводы, витамины и т.д. Некоторые вещества, которые можно обнаружить в человеческой крови, представлены у Вас на столах в шести пронумерованных (I-VI) пробирках (водные растворы): глюкоза (а), аскорбиновая кислота (b), глицин (с), тирозин (d), цистеин (е), белок.



1. Определите вещества в пронумерованных пробирках.
2. Напишите уравнения реакций, подтверждающих Ваши предположения.
Укажите явления, сопровождающие их.

Задание 2

«Сахарный диабет – чума XXI века»



Сахарный диабет – одна из самых острых проблем современной медицины. С этой болезнью вынуждены жить 285 миллионов человек. Согласно прогнозам Всемирной диабетической федерации, к 2030 году диабет станет седьмой ведущей причиной смерти в мире.

Как минимум 25% людей, страдающих диабетом, не знают о своем заболевании. Они спокойно занимаются делами, не обращают внимания на симптомы, а в это время диабет постепенно разрушает их организм. Поэтому это заболевание называют тихим убийцей.

Как известно, поджелудочная железа в течение дня регулирует уровень глюкозы в крови с помощью секреции гормона инсулина бета-клетками, расположенными в так называемых островках Лангерганса в поджелудочной железе. При сахарном диабете клетки собственной иммунной системы организма, по невыясненным пока причинам, проникают в островки Лангерганса и уничтожают бета-клетки. Недостаток инсулина приводит к таким тяжелым последствиям как нарушение сердечной функции, потеря зрения, инсульт, почечная недостаточность и другим. Больным приходится пожизненно несколько раз в день делать себе инъекции подобранных доз инсулина, однако абсолютно точного соответствия естественному процессу выброса гормона в кровь добиться все же невозможно.

Диагноз «сахарный диабет» устанавливается в случае присутствия основных симптомов (повышенный аппетит на фоне резкого снижения массы

тела, учащенное мочеиспускание и др.), а также по результатам лабораторно-клинических испытаний крови и мочи. Главным признаком является наличие в крови глюкозы в концентрации более 6,1 ммоль/л.

Количественное определение сахара (глюкозы) в крови в клинических лабораториях чаще всего проводят титриметрически – т.н. методом Хагедорна-Иенсена, или фотометрически – глюкозооксидазным методом.

Внимание: для успешного выполнения **ЗАДАНИЯ 2** проведите все эксперименты в соответствии с нижеприведенными методиками и указаниями, а также ответьте на **теоретические вопросы**.

Для количественного определения Вам выдано три пробирки с образцами крови человека для испытаний, герметично закрытые резиновой пробкой. Одна пробирка содержит ровно 0,10 мл крови и рассчитана на один анализ. Все три образца принадлежат одному донору и взяты из одного материала.

Для получения достоверных результатов необходимо провести как минимум три независимых анализа в соответствии с нижеприведенной методикой со сходящимися результатами.

Образцы крови, выданные Вам для эксперимента, взяты у здоровых доноров, прошли вирусно-бактериологическую экспертизу, поэтому заведомо не могут являться источником заражения¹. Однако в лабораторно-клинической практике в соответствии с предписанием Министерства Здравоохранения РФ со всеми биологическими жидкостями принято обращаться как с потенциально опасными.

¹ В ходе подготовки задачи ни один член жюри не пострадал

В соответствии с этим все работы с кровью, как и другими биологическими жидкостями, с целью своей защиты от возможного заражения необходимо проводить в халатах, одноразовых стерильных перчатках и медицинских масках.

Более подробная информация о технике безопасности и мерах предосторожности при работе с биологическими жидкостями приведена в разделе “Техника безопасности” настоящего комплекта заданий, а также озвучена участникам перед началом экспериментального тура.

Стандартизация раствора тиосульфата натрия стандартным раствором бихромата калия

В колбу Эрленмейера налейте 5 мл 2 моль/л раствора H_2SO_4 и 5 мл 20% раствора иодида калия, затем туда же перенесите с помощью пипетки 5 мл 5 мл раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Для полноты выделения йода оставьте раствор на 5 минут. После этого разбавьте раствор 50 мл дистиллированной воды и титруйте раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до бледно-желтой окраски. Затем добавьте 5 капель раствора крахмала и продолжайте титровать до исчезновения синей окраски раствора.

Вычислите концентрацию $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (моль/л) с точностью до четвертого знака после запятой по уравнению:

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

Нормализация концентрации раствора тиосульфата натрия

Для определения глюкозы в крови необходимо использовать раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с концентрацией строго 0,0050 моль/л. Для приготовления такого раствора рассчитайте объем стандартизированного Вами $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, который

необходимо разбавить дистиллированной водой в мерной колбе на 100 мл. Рассчитанный объем стандартного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ прилейте из бюретки в пустую мерную колбу на 100 мл и доведите дистиллированной водой до метки. Заткните колбу пробкой и тщательно взболтайте содержимое, придерживая пробку пальцем.

Определение глюкозы в крови методом Хагедорна-Иенсена

Для экономии времени рекомендуем Вам проводить испытания в соответствии с нижеприведенной методикой с двумя образцами крови (или образцом крови и контрольным определением) параллельно.

1. В пробирку с образцом крови (0,10 мл) с помощью микропипетки введите 1,60 мл **раствора “0,06 моль/л $\text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ”**. Пробирку закупорьте пробкой и аккуратно перемешайте содержимое круговыми движениями, стараясь не переводить пробирку в горизонтальное положение. Поместите пробирку на штатив и дождитесь появления бурого окрашивания - как правило, оно появляется в течение 5 минут. После появления окрашивания откройте пробирку и добавьте к ее содержимому с помощью микропипетки 0,30 мл **раствора “0,1 моль/л NaOH ”**, перемешайте круговыми движениями, стараясь не переводить пробирку в горизонтальное положение.

Примечание: добавление к крови солей кадмия позволяет удалить значительную часть восстанавливающихся веществ неуглеводного происхождения, например, глутатиона, который образует практически нерастворимые комплексы с Cd^{2+} .

Экспериментальный тур

2. Ожидая появления окрашивания, подготовьте установку для фильтрования из стеклянной воронки со складчатым фильтром (сделайте из фильтровальной бумаги размером 5 x 5 см) и химического стакана для сбора фильтрата (или, в зависимости от комплектации Вашего рабочего места - колбы Эрленмейера на 50-100 мл). Не забудьте предварительно смочить складчатый фильтр небольшим количеством дистиллированной воды.
3. Аккуратно перелейте жидкость из пробирки на фильтр. Пробирку дважды ополосните 2 мл дистиллированной воды и слейте промывные воды на фильтр.
4. Прибавьте к фильтрату 10 мл дистиллированной воды и с помощью микропипетки 2,00 мл **раствора “0,0050 моль/л $K_3[Fe(CN)_6]$ + фосфатный буфер”**. Поставьте стакан на кипящую водяную баню на 15 минут.

Внимание: с целью экономии времени рекомендуем, пока образцы нагреваются в бане, оформлять ответы на теоретические вопросы.

5. По истечению указанного времени извлеките стакан из бани, охладите до комнатной температуры и с помощью мерной пробирки добавьте 2 мл **раствора “0,2 моль/л $ZnSO_4$ + 0,15 моль/л KI ”**, а также 3 мл **раствора “7,5% HCl ”**. Оставьте смесь на 5 минут до окончания реакции.
6. Добавьте к смеси 5 капель раствора крахмала и оттитруйте пробу **приготовленным Вами 0,0050 моль/л раствором $Na_2S_2O_3$** , убедившись предварительно, что бюретка заполнена этим раствором.
7. Проведите контрольное определение в соответствии с пунктами 1-6 этой методики с использованием всех реактивов, **но без образца крови**.
8. Введите поправку во все полученные Вами значения объема раствора $Na_2S_2O_3$, ушедшего на титрование пробы с образцом крови, по формуле:

Экспериментальный тур

$$V_{\text{ист.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = V_o(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) - V_{\text{контр.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) + 2,$$

где: $V_{\text{ист.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ - средний объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с учетом поправки после контрольного определения, мл; $V_o(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ - средний объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, ушедшего на титрование пробы с образцом крови, мл; $V_{\text{контр.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ - средний объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, ушедшего на титрование при контрольном определении, мл.

Содержание глюкозы определите с помощью представленной ниже таблицы, пользуясь ею следующим образом: в крайнем левом столбце найдите количество целых и десятых миллилитров значения $V_{\text{ист.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, вычисленного по формуле, приведенной в п. 8 методики, а в верхней строке - остающееся сотое значение $V_{\text{ист.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$. Соответствующая цифра таблицы указывает на количество **миллиграммов** глюкозы, содержащейся в **0,10 мл** крови.

XXIII Международная олимпиада школьников «Туймаада 2016»

Экспериментальный тур

Таблица для определения массы глюкозы (мг) в 0,1 мл крови по данным титрования

$V_{\text{ист.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
0,0	0,385	0,382	0,379	0,376	0,373	0,370	0,367	0,364	0,361	0,358
0,1	0,355	0,352	0,350	0,348	0,345	0,343	0,341	0,338	0,336	0,333
0,2	0,331	0,329	0,327	0,325	0,323	0,321	0,318	0,316	0,314	0,312
0,3	0,310	0,308	0,306	0,304	0,302	0,300	0,298	0,296	0,294	0,292
0,4	0,290	0,288	0,286	0,284	0,282	0,280	0,278	0,276	0,274	0,272
0,5	0,270	0,268	0,266	0,264	0,262	0,260	0,259	0,257	0,255	0,253
0,6	0,251	0,249	0,247	0,245	0,243	0,241	0,240	0,238	0,236	0,234
0,7	0,232	0,230	0,228	0,226	0,224	0,222	0,221	0,219	0,217	0,215
0,8	0,213	0,211	0,209	0,208	0,206	0,204	0,202	0,200	0,199	0,197
0,9	0,195	0,193	0,191	0,190	0,188	0,186	0,184	0,182	0,181	0,179
1,0	0,177	0,175	0,173	0,172	0,170	0,168	0,166	0,164	0,163	0,161
1,1	0,159	0,157	0,155	0,154	0,152	0,150	0,148	0,146	0,145	0,143
1,2	0,141	0,139	0,138	0,136	0,134	0,132	0,131	0,129	0,127	0,125
1,3	0,124	0,122	0,120	0,119	0,117	0,115	0,113	0,111	0,110	0,108
1,4	0,106	0,104	0,102	0,101	0,099	0,097	0,095	0,093	0,092	0,090
1,5	0,088	0,086	0,084	0,083	0,081	0,079	0,077	0,075	0,074	0,072
1,6	0,070	0,068	0,066	0,065	0,063	0,061	0,059	0,057	0,056	0,054
1,7	0,052	0,050	0,048	0,047	0,045	0,043	0,041	0,039	0,038	0,036
1,8	0,034	0,032	0,031	0,029	0,027	0,025	0,024	0,022	0,020	0,019
1,9	0,017	0,015	0,014	0,012	0,010	0,008	0,007	0,005	0,003	0,002

Теоретические вопросы

1. Содержание глюкозы (сахара) в крови в лабораторно-клинической практике РФ принято выражать в ммоль глюкозы, содержащейся в 1 литре крови. Представьте найденное значение содержания глюкозы в Вашем образце крови в единице измерения “ммоль/л” и сделайте вывод о наличии/отсутствии признака заболевания сахарным диабетом у донора Вашего образца крови.
2. Раскройте химизм процессов, протекающих в ходе проведения стандартизации раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, написав для этого соответствующие уравнения химических реакций.
3. Для чего в соответствии с п.1 метода Хагедорна-Иенсена необходимо добавлять раствор NaOH ? Ответ мотивируйте уравнением химической реакции.
4. Восстановление глюкозы осуществляется путем добавления к анализируемой пробе крови раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (см. п.4 метода Хагедорна-Иенсена). Напишите уравнение реакции окисления глюкозы с помощью $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.
5. Раствор $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (см. п.4 метода Хагедорна-Иенсена) готовится путем растворения навески соли в необходимом объеме фосфатного буфера, который готовят из 23,54 г Na_2HPO_4 и 70,78 г K_3PO_4 , доводя затем объем раствора дистиллированной водой до 1 л. Рассчитайте pH такого буферного раствора. $\text{pK}_1(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2,1$; $\text{pK}_2(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7,2$; $\text{pK}_3(\text{H}_3\text{PO}_4) = 11,9$.
6. Добавление к анализируемой пробе раствора ZnSO_4 (см. п.5 метода Хагедорна-Иенсена) обеспечивает смещение равновесия процесса окисления глюкозы в сторону ее восстановленной формы, связывая один из продуктов реакции в практически

нерастворимый продукт. Напишите уравнение химической реакции ZnSO_4 с одним из продуктов этой реакции.

7. Добавляемый к анализируемой пробе раствор KI (см. п.5 метода Хагедорна-Иенсена) восстанавливает неизрасходованный в ходе окисления глюкозы $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Напишите уравнение этой химической реакции.
8. Объясните необходимость проведения контрольного определения без образца анализируемой крови (см. п.7 метода Хагедорна-Иенсена).
9. Таблица для определения массы глюкозы (мг) в 0,1 мл крови по данным титрования, использованная Вами для определения концентрации глюкозы в крови по экспериментальным данным, составлена авторами метода (Hagedorn and Jensen, Biochem. Zeitschr., 135, 46, 1923) с учетом наличия в крови других восстанавливающихся соединений, концентрация которых как правило постоянна. Выведите формулу для расчёта концентрации глюкозы (моль/л) в водном растворе по данным йодометрического титрования.