

Программа Международной Химической Олимпиады

Уровень 1: эти темы включены в подавляющее большинство школьных программ и не должны быть указаны в тренировочном комплекте.

Уровень 2: эти темы включены во многие школьные программы и могут быть использованы без указания в тренировочном комплекте.

Уровень 3: эти темы не включены в большинство школьных программ и могут быть использованы только при условии, что соответствующие примеры приведены в тренировочном комплекте.

1. СТРОЕНИЕ АТОМА

1.1. Введение

1.1.1.	Подсчет числа нуклонов	1
1.1.2.	Изотопы	1

1.2. Атом водорода

1.2.1.	Понятие об уровнях энергии	1
1.2.2.	Форма s -орбиталей	1
1.2.3.	Форма и ориентация p -орбиталей	1
1.2.4.	Форма и ориентация d -орбиталей	3
1.2.5.	Простейшее уравнение Шредингера	3
1.2.6.	Квадрат модуля волновой функции и вероятность	3
1.2.7.	Квантовые числа n, l, m_l	3

1.3. Радиоактивность

1.3.1.	Типы радиоактивности	1
1.3.2.	Радиоактивный распад	1
1.3.3.	Ядерные реакции	2

2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

2.1. Теория ОЭПВО = структуры с

2.1.1.	≤ 4 электронных пар центрального атома	1
2.1.2.	центральным атомом, нарушающим "правило октета"	3

2.2. Делокализация и резонанс

3

2.3. Теория гибридизации орбиталей

3

2.4. Теория молекулярных орбиталей

2.4.1.	Диаграмма молекулярных орбиталей: молекула H_2	3
2.4.2.	Диаграмма молекулярных орбиталей: молекулы N_2 и O_2	3
2.4.3.	Порядок связи в O_2, O_2^+, O_2^-	3
2.4.4.	Неспаренные электроны и парамагнетизм	3

3. ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

3.1.1.	Расчет коэффициентов в уравнениях реакций	1
3.1.2.	Стехиометрические расчеты	1
3.1.3.	Массовые, объемные соотношения (включая плотность)	1
3.1.4.	Эмпирическая формула	1
3.1.5.	Число Авогадро	1
3.1.6.	Расчет концентраций	1

4. ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

4.1. Электронные конфигурации	1
4.1.1. Принцип запрета Паули	1
4.1.2. Правило Хунда	1
4.1.3. Элементы главных подгрупп	1
4.1.4. Переходные металлы	1
4.1.5. Лантаниды и актиниды	3
4.2. Электроотрицательность	1
4.3. Сродство к электрону	2
4.4. Первая энергия ионизации	1
4.5. Радиусы атомов	1
4.6. Радиусы ионов	1
4.7. Высшая степень окисления	1

5. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

5.1. Введение	
5.1.1. <i>Закономерности в физических свойствах (главные подгруппы)</i>	
5.1.1.1. Температура плавления	1
5.1.1.2. Температура кипения	1
5.1.1.3. Металлические свойства	1
5.1.1.4. Магнитные свойства	3
5.1.1.5. Электропроводность	2
5.1.2. Степень окисления	1
5.1.3. <i>Номенклатура</i>	
5.1.3.1. Соединения главных подгрупп	1
5.1.3.2. Соединения переходных металлов	1
5.1.3.3. Простые комплексы металлов	3
5.2. Группы 1 и 2	
5.2.1. Тенденции в реакционной способности (тяжелые элементы более реакционноспособны)	1
5.2.2. <i>Продукты реакций с</i>	
5.2.2.1. водой	1
5.2.2.2. галогенами	1
5.2.2.3. кислородом	2
5.2.3. Основность оксидов	1
5.2.4. Свойства гидридов	3
5.2.5. Другие соединения, их свойства и степени окисления	3
5.3. Группы 13-18 и водород	
5.3.1. <i>Бинарные молекулярные соединения водорода</i>	
5.3.1.1. Формулы	1
5.3.1.2. Кислотно-основные свойства CH_4 , NH_3 , H_2O , H_2S	1
5.3.1.3. Другие свойства	3
5.3.2. <i>Группа 13</i>	
5.3.2.1. Степень окисления бора и алюминия в оксидах и хлоридах равна +3	1
5.3.2.2. Кислотно-основные свойства оксида и гидроксида алюминия	2
5.3.2.3. Реакция оксида бора(III) с водой	3

5.3.2.4.	Реакция хлорида бора(III) с водой	3
5.3.2.5.	Другие соединения, свойства и степени окисления	3
5.3.3.	<i>Группа 14</i>	
5.3.3.1.	Степень окисления кремния в его оксиде и хлориде равна +4.	1
5.3.3.2.	Степени окисления +2 и +4 для углерода, олова и свинца, кислотнo-основные и окислительно-восстановительные свойства оксидов и хлоридов	2
5.3.3.3.	Другие соединения, свойства и степени окисления	3
5.3.4.	<i>Группа 15</i>	
5.3.4.1.	Оксид и хлорид фосфора(V), их реакции с водой	2
5.3.4.2.	Оксид и хлорид фосфора(III), их реакции с водой	2
5.3.4.3.	Оксиды азота	
	а) Реакция NO и O ₂ с образованием NO ₂ .	1
	б) Димеризация NO ₂ .	1
	в) Реакция NO ₂ с водой	1
5.3.4.4.	Окислительно-восстановительные свойства	
	а) HNO ₃ и нитратов	1
	б) HNO ₂ и NH ₂ NH ₂ .	3
5.3.4.5.	Bi(+5) и Bi(+3)	3
5.3.4.6.	Другие соединения, свойства и степени окисления	3
5.3.5.	<i>Группа 16</i>	
5.3.5.1.	Степени окисления серы +4 и +6, реакции оксидов с водой, свойства кислот	1
5.3.5.2.	Реакция тиосульфата с I ₂ .	3
5.3.5.3.	Другие соединения, свойства и степени окисления	3
5.3.6.	<i>Группа 17 (галогены)</i>	
5.3.6.1.	Реакционная способность и сила окислителей убывают от F ₂ к I ₂ .	1
5.3.6.2.	Кислотно-основные свойства галогеноводородов	1
5.3.6.3.	Степень окисления фтора в соединениях равна -1	1
5.3.6.4.	Степени окисления хлора: -1, +1, +3, +5, +7.	1
5.3.6.5.	Моноядерные оксоанионы хлора	2
5.3.6.6.	Реакции галогенов с водой	3
5.3.6.7.	Реакции Cl ₂ O и Cl ₂ O ₇ с водой	3
5.3.6.8.	Другие соединения, свойства и степени окисления	3
5.3.7.	<i>Группа 18</i>	3
5.4. Переходные элементы		
5.4.1.	Характерные степени окисления переходных металлов: Cr(+2), Cr(+3), Mn(+2), Mn(+4), Mn(+7), Ag(+1), Fe(+2), Fe(+3), Co(+2), Zn(+2), Hg(+1), Hg(+2), Cu(+1), Cu(+2), Ni(+2)	1
5.4.2.	Цвета перечисленных ионов в водных растворах	2
5.4.3.	Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn растворяются в разбавленной HCl, а Cu, Ag, Hg – нет	2
5.4.4.	Продукты растворения – катионы M ²⁺	2
5.4.5.	Cr(OH) ₃ и Zn(OH) ₂ – амфотерные, а другие оксиды и гидроксиды M ²⁺ имеют основной характер	2
5.4.6.	MnO ₄ ⁻ и Cr ₂ O ₇ ²⁻ – сильные окислители в кислой среде	1
5.4.7.	Продукты восстановления MnO ₄ ⁻ в зависимости от pH	2

5.4.8.	Взаимные переходы между CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	3
5.4.9.	Другие соединения, свойства и степени окисления	3
5.5. Лантаниды и актиниды		3
5.6. Химия координационных соединений, включая стереохимию		
5.6.1.	Определение координационного числа	1
5.6.2.	Составление уравнений комплексообразования по заданным формулам комплексов	1
5.6.3.	<i>Формулы типичных комплексных ионов</i>	
5.6.3.1.	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	1
5.6.3.2.	$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$	3
5.6.3.3.	FeSCN^{2+}	3
5.6.3.4.	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	1
5.6.3.5.	Другие комплексные ионы	3
5.6.4.	Теория кристаллического поля (термы e_g и t_{2g} , высоко- и низкоспиновые комплексы)	3
5.6.5.	<i>Сtereохимия комплексов</i>	
5.6.5.1.	<i>цис и транс</i>	3
5.6.5.2.	<i>энантиомеры</i>	3
5.7. Некоторые промышленные процессы		
5.7.1.	Получение H_2SO_4	1
5.7.2.	Получение NH_3	1
5.7.3.	Получение Na_2CO_3	2
5.7.4.	Получение Cl_2 и NaOH	2
5.7.5.	Получение HNO_3	2

6. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

6.1. Газы

6.1.1.	Уравнение идеального газа	1
6.1.2.	Уравнение Ван-дер-Ваальса	3
6.1.3.	Определение парциального давления	2
6.1.4.	Закон Дальтона	3

6.2. Термодинамика

6.2.1.	<i>Первый закон</i>	
6.2.1.1.	Понятие системы и окружающей среды	2
6.2.1.2.	Энергия, теплота и работа	2
6.2.2.	<i>Энтальпия</i>	
6.2.2.1.	Связь между внутренней энергией и энтальпией	3
6.2.2.2.	Определение теплоемкости	2
6.2.2.3.	Разность между C_p и C_V (для идеального газа)	3
6.2.2.4.	Энтальпия – функция состояния (закон Гесса)	2
6.2.2.5.	Цикл Борна-Габер для ионных соединений	3
6.2.2.6.	Стандартная энтальпия образования	2
6.2.2.7.	Энтальпия растворения и сольватации	3
6.2.2.8.	Энергия связи (определение и использование)	2
6.2.3.	<i>Второй закон (энтропия и энергия Гиббса)</i>	
6.2.3.1.	Определение энтропии ($\delta Q/T$)	3
6.2.3.2.	Энтропия и беспорядок	2
6.2.3.3.	Статистическое определение энтропии ($S = k \ln W$)	3
6.2.3.4.	Определение энергии Гиббса ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$)	3

6.2.3.5.	Использование ΔG для определения направления реакции	3
6.2.3.6.	Связь между ΔG° и константой равновесия K	3
6.3. Равновесие		
6.3.1.	<i>Кислота-основание</i>	
6.3.1.1.	Определение по Аррениусу	1
6.3.1.2.	Определение по Бренстеду-Лоури	1
6.3.1.3.	Сопряженные кислоты и основания	1
6.3.1.4.	Определение pH	1
6.3.1.5.	Ионное произведение воды K_w	1
6.3.1.6.	K_a и K_b – меры кислотности и основности	1
6.3.1.7.	Кислотность и основность ионов	1
6.3.1.8.	Расчет pH из K_a (для слабых кислот)	1
6.3.1.9.	Расчет pH простых буферных растворов	2
6.3.2.	<i>Газовая фаза</i>	
6.3.2.1.	Выражение константы равновесия через парциальные давления	3
6.3.2.2.	Связь между K_p и K_c	3
6.3.3.	<i>Растворимость</i>	
6.3.3.1.	Определение ПР	2
6.3.3.2.	Расчет растворимости в воде по ПР	2
6.3.4.	<i>Равновесия с участием комплексов</i>	
6.3.4.1.	Определение константы устойчивости	3
6.3.4.2.	Задачи на расчет комплексных равновесий	3
6.3.4.3.	Кислоты и основания Льюиса	3
6.3.4.4.	Жесткие и мягкие кислоты и основания Льюиса	3
6.3.5.	<i>Фазовые переходы</i>	
6.3.5.1.	Температурная зависимость давления пара	3
6.3.5.2.	Уравнение Клаузиуса-Клапейрона	3
6.3.5.3.	Фазовые диаграммы однокомпонентных систем	
	а) тройная точка	3
	б) критическая точка	3
6.3.5.4.	Равновесие жидкость-пар	
	а) идеальные и неидеальные системы	3
	б) фазовые диаграммы	3
	в) использование при дробной перегонке	3
6.3.5.5.	Закон Генри	3
6.3.5.6.	Закон Рауля	3
6.3.5.7.	Отклонения от закона Рауля	3
6.3.5.8.	Повышение температуры кипения растворов	3
6.3.5.9.	Понижение температуры замерзания растворов	3
6.3.5.10.	Осмотическое давление	3
6.3.5.11.	Коэффициент разделения	3
6.3.5.12.	Экстракция растворителем	3
6.3.6.	<i>Сложные равновесия</i>	
6.3.6.1.	Расчет pH для многоосновных кислот	3
6.3.6.2.	Расчет pH для смесей слабых кислот	3
6.4. Электрохимия		
6.4.1.	Электродвижущая сила (определение)	1
6.4.2.	Электроды первого рода	1

6.4.3.	Стандартный электродный потенциал	1
6.4.4.	Уравнение Нернста	3
6.4.5.	Электроды второго рода	3
6.4.6.	Соотношение между ΔG и электродвижущей силой	3

7. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА (ГОМОГЕННЫЕ РЕАКЦИИ)

7.1. Введение

7.1.1.	Факторы, влияющие на скорость реакции	1
7.1.2.	Координата реакции и основная идея теории активированного комплекса	1

7.2. Закон действующих масс

7.2.1.	Кинетическое уравнение в дифференциальной форме	2
7.2.2.	Понятие порядка реакции	2
7.2.3.	Определение константы скорости	2
7.2.4.	<i>Реакции первого порядка</i>	
7.2.4.1.	Зависимость концентрации от времени	3
7.2.4.2.	Понятие периода полураспада	3
7.2.4.3.	Связь между периодом полураспада и константой скорости	3
7.2.4.4.	Расчет константы скорости первого порядка из а) дифференциального кинетического уравнения б) проинтегрированного кинетического уравнения	3 3
7.2.4.5.	Константы скорости для реакций второго и третьего порядка	3

7.3. Механизмы реакций

7.3.1.	Понятие молекулярности	3
7.3.2.	Лимитирующая стадия	3
7.3.3.	Основные понятия теории столкновений	3
7.3.4.	Обратимые, параллельные и последовательные реакции	3
7.3.5.	<i>Уравнение Аррениуса</i>	
7.3.5.1.	Определение энергии активации	3
7.3.5.2.	Расчет энергии активации	3

8. СПЕКТРОСКОПИЯ

8.1. УФ/видимая

8.1.1.	Идентификация ароматических соединений	3
8.1.2.	Идентификация хромофоров	3
8.1.3.	Красители: зависимость цвета от структуры	3
8.1.4.	Закон Ламберта-Бэра	3

8.2. Инфракрасная

8.2.1.	Интерпретация по таблице групповых частот	3
8.2.2.	Распознавание водородных связей	3

8.3. Рентгеновское излучение

8.3.1.	Закон Брэгга	3
8.3.2.	<i>Основные понятия:</i>	
8.3.2.1.	координационное число	3
8.3.2.	элементарная ячейка	3
8.3.3.	<i>Структуры:</i>	

8.3.3.1.	NaCl	3
8.3.3.2.	CsCl	3
8.3.3.3.	металлов	3
8.4. ЯМР		
8.4.1.	<i>Общие понятия:</i>	
8.4.1.1.	химический сдвиг	3
8.4.1.2.	спин-спиновое взаимодействие и константы взаимодействия	3
8.4.1.3.	интегрирование спектров	
8.4.2.	Интерпретация простых ^1H спектров (на примере $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	3
8.4.3.	Идентификация <i>o</i> - и <i>n</i> -замещенных бензолов	3
8.4.4.	Интерпретация простых спектров ЯМР ^{13}C (с протонной развязкой) и других ядер со спином 1/2.	3
8.5. Масс-спектрометрия		
8.5.1.	Определение молекулярного иона	3
8.5.2.	Определение фрагментов по таблице	3
8.5.3.	Определение типичного распределения изотопов	3

9. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

9.1. Введение		
9.1.1.	Номенклатура алканов (ИЮПАК)	1
9.1.2.1.	Закономерное изменение температуры кипения алканов	1
9.1.2.2.	Сравнение температур кипения спиртов и простых эфиров (роль водородных связей)	1
9.1.3.	Геометрия молекул с одинарной, двойной и тройной связями	1
9.1.4.	Идентификация типичных функциональных групп	1
9.1.5.	<i>Изомерия алкенов</i>	
9.1.5.1.	<i>цис-транс</i>	1
9.1.5.2.	<i>E/Z</i>	3
9.1.6.	<i>Энантиомеры</i>	
9.1.6.1.	Оптическая активность	2
9.1.6.2.	<i>R/S</i> номенклатура	3
9.2. Реакционная способность		
9.2.1.	<i>Алканы</i>	
9.2.1.1.	Реакция с галогенами:	
	а) продукты	1
	б) свободнорадикальный механизм	2
9.2.1.2.	Циклоалканы	
	а) Номенклатура	2
	б) Напряжение в малых циклах	3
	в) Конформации кресло / ванна для циклогексана	3
9.2.2.	<i>Алкены</i>	
9.2.2.1.	Продукты присоединения Br_2 , HBr и $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$	1
9.2.2.2.	Правило Марковникова	2
9.2.2.3.	Карбокатионы в реакциях присоединения	3
9.2.2.4.	Относительная устойчивость карбокатионов	3
9.2.2.5.	1,4-присоединение к алкадиенам	3
9.2.3.	<i>Алкены</i>	
9.2.3.1.	Кислотные свойства	3

	9.2.3.2.	Отличие химических свойств от алкенов	3
9.2.4.	<i>Бензол</i>		
	9.2.4.1.	Формула	1
	9.2.4.2.	Стабилизация резонансных структур	1
	9.2.4.3.	Электрофильное замещение (нитрование, галогенирование)	
		а) Влияние первого заместителя на направление замещения	3
		б) Влияние первого заместителя на реакционную способность	3
		в) Объяснение эффектов заместителей	3
9.2.5.	<i>Галогениды</i>		
	9.2.5.1.	Номенклатура моногалогенидов	1
	9.2.5.2.	Реакции замещения	
		а) приводящие к спиртам	3
		б) Обмен галогенами	3
		в) Сравнительная реакционная способность:	
		i) первичных, вторичных и третичных соединений	3
		ii) алифатических и ароматических соединений	3
		г) Механизмы S _N 1 и S _N 2.	3
	9.2.5.3.	Реакции элиминирования	2
	9.2.5.4.	Конкуренция замещения и элиминирования	2
9.2.6.	<i>Спирты</i>		
	9.2.6.1.	Номенклатура одноатомных спиртов	1
	9.2.6.2.	Сравнение кислотных свойств спиртов и фенолов	2
	9.2.6.3.	Дегидратация до алкенов	1
	9.2.6.4.	Сложные эфиры с минеральными кислотами	2
	9.2.6.5.	Реакции окисления	1
9.2.7.	<i>Альдегиды и кетоны</i>		
	9.2.7.1.	Номенклатура монофункциональных соединений	1
	9.2.7.2.	Окисление альдегидов	1
	9.2.7.3.	Восстановление до спиртов (LiAlH ₄ , LiBH ₄)	3
	9.2.7.4.	Кето-енольная таутомерия	3
	9.2.7.5.	Реакции нуклеофильного присоединения	
		а) HCN	3
		б) RNH ₂ (R = алкил, HO, NH ₂)	3
		в) енолят-анионов (альдольная конденсация)	3
		г) спиртов с образованием ацеталей и кеталей	3
		д) реактивов Гриньяра	3
9.2.8.	<i>Карбоновые кислоты и их производные</i>		
	9.2.8.1.	Номенклатура карбоновых кислот и их производных (сложных эфиров, галогенангидридов, амидов)	2
	9.2.8.2.	Индуктивный эффект и сила кислот	3
	9.2.8.3.	Получение карбоновых кислот гидролизом:	
		а) сложных эфиров (жиров)	1
		б) амидов	2
		в) нитрилов	3
	9.2.8.4.	Реакции карбоновых кислот	
		а) со спиртами с образованием сложных эфиров	1

	б) с образованием хлорангидридов	3
	в) с образованием ангидридов	3
9.2.8.5.	Превращение хлорангидридов в амиды	3
9.2.8.6.	Механизм этерификации	3
9.2.8.7.	Многофункциональные кислоты (гидроксикислоты, кетокислоты)	3
9.2.8.8.	Многоосновные кислоты	3
9.2.9.	<i>Амины</i>	
9.2.9.1.	Номенклатура	
	а) простых аминов	1
	б) распознавание первичных, вторичных и третичных аминов	1
9.2.9.2.	Основность	
	а) как свойство аминов	1
	б) Сравнение основности алифатических и ароматических аминов	3
	в) Сравнение основности аминов и амидов	3
	г) Получение аминов	
	i) из галогенидов	3
	ii) из ароматических нитросоединений	3
	iii) из амидов	3
9.2.9.3.	Диазотирование	
	а) алифатических аминов	3
	б) ароматических аминов	3

10. ПОЛИМЕРЫ

10.1. Синтетические

10.1.1.	<i>Полимеры, полученные по реакции полимеризации</i>	
10.1.1.1.	Полистирол	2
10.1.1.2.	Полиэтилен	1
10.1.1.2.	Цепной механизм полимеризации	2
10.1.2.	<i>Полимеры, полученные по реакции поликонденсации</i>	
10.1.2.1.	Полиэфир	2
10.1.1.2.	Полиамиды	2
10.1.3.	Силиконы	3
10.1.4.	Понятие сетчатой структуры и ее влияние на свойства	3

10.2. Природные

10.2.1.	Силикаты	3
10.2.2.	Каучук	3

11. БИОХИМИЯ

11.1. Углеводы

11.1.1.	<i>Глюкоза и фруктоза</i>	
11.1.1.1.	Линейные формулы	1
11.1.1.2.	Проекция Фишера	2
11.1.1.3.	Формулы Хеурса	3
11.1.2.	Различие между крахмалом и целлюлозой	2
11.1.3.	Различие между α - и β -D-глюкозой	2

11.2. Жиры

11.2.1.	Строение жиров и его связь со свойствами	2
---------	------------------------------------------	---

11.2.2.	Формула глицерина	1
11.3. Азотсодержащие биологически активные вещества		
11.3.1. <i>Аминокислоты</i>		
11.3.1.1.	Ионная структура аминокислот	1
11.3.1.2.	Изоэлектрическая точка	3
11.3.1.3.	20 аминокислот (классификация по данным структурам)	2
11.3.1.4.	Разделение электрофорезом	3
11.3.1.5.	Пептидная связь	1
11.3.2. <i>Белки</i>		
11.3.2.1.	Первичная структура белков	1
11.3.2.2.	Дисульфидные мостики	3
11.3.2.3.	Секвенирование	3
11.3.2.4.	Вторичная структура	3
11.3.2.5.	Детали α -спиральной структуры	3
11.3.2.6.	Третичная структура	3
11.3.2.7.	Денатурация при изменении рН, температуры, под действием металлов и спирта	2
11.3.3. <i>Нуклеиновые кислоты и синтез белков</i>		
11.3.3.1.	Пиримидин, пурин	3
11.3.3.2.	Нуклеозиды и нуклеотиды	3
11.3.3.3.	Формулы всех пиримидиновых и пуриновых оснований	3
11.3.3.4.	Различие между рибозой и 2-дезоксирибозой	3
11.3.3.5.	Пары оснований ЦГ и АТ (водородные связи)	3
11.3.3.6.	Различие между ДНК и РНК	3
11.3.3.7.	Различие между м-РНК и т-РНК	3
11.4. Ферменты		
11.4.1.	Общие свойства, активные центры	3
11.4.2.	Номенклатура, кинетика, коферменты, функция АТФ	3

12. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

12.1. Титрование

12.1.1. <i>Кислотно-основное титрование</i>		
12.1.1.1.	Кривая титрования; рН (сильные, слабые кислоты)	2
12.1.1.2.	Выбор кислотно-основных индикаторов	2
12.1.2.	Окислительно-восстановительное титрование	3

12.2. Качественный анализ

12.2.1. <i>Ионы (неорганические)</i>		
12.2.1.1.	Идентификация Ag^+ , Ba^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-}	2
12.2.1.2.	Идентификация других анионов и катионов	3
12.2.2. <i>Органические функциональные группы</i>		
12.2.2.1.	Реактив Лукаса (первичные, вторичные и третичные спирты)	3
12.2.2.2.	Иодоформная реакция	3
12.2.2.3.	Идентификация первичных, вторичных, третичных и четвертичных аминов в лаборатории	3

12.3.	Хроматографические методы разделения	3
-------	---------------------------------------------	---

Программа экспериментального тура

Уровень 1: предназначен для проверки основных экспериментальных навыков, которыми участники должны владеть очень хорошо.

Уровень 2: основан на практических заданиях, используемых в школах развитых стран. Задания этого уровня могут быть использованы без предварительного объявления.

Уровень 3: не входит в школьную программу большинства стран-участников. Авторы заданий должны включать их в тренировочный комплект.

Если организаторы используют методику, которая не указана в данной программе, этой методике автоматически присваивается третий уровень.

1. СИНТЕЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1.1.	Нагревание с помощью горелок и электрических плиток	1
1.2.	Нагревание жидкостей	1
1.3.	Работа с горючими веществами и материалами	1
1.4.	Взвешивание (аналитические весы)	1
1.5.	Измерение объемов жидкостей (мерный цилиндр, пипетка, бюретка)	1
1.6.	Приготовление раствора из твердого вещества и растворителя	1
1.7.	Смешивание и разбавление растворов	1
1.8.	Смешивание и перемешивание жидкостей	1
1.9.	Использование миксера и магнитной мешалки	2
1.10.	Использование капельной воронки	1
1.11.	Синтез в плоскодонной колбе – общие принципы	1
1.12.	Синтез в круглодонной колбе – общие принципы	1
1.13.	Синтез в закрытом сосуде – общие принципы	1
1.14.	Использование оборудования для микросинтеза	3
1.15.	Аппаратура для нагревания реакционной смеси с дефлегматором	2
1.16.	Аппарат для перегонки жидкостей при нормальном давлении	2
1.17.	Аппарат для перегонки жидкостей при пониженном давлении	3
1.18.	Аппарат для перегонки с водяным паром	3
1.19.	Фильтрация через плоский бумажный фильтр	1
1.20.	Фильтрация через свернутый бумажный фильтр	1
1.21.	Работа с водоструйным насосом	1
1.22.	Фильтрация через воронку Бюхнера	1
1.23.	Всасывание через стеклянный фильтр	1
1.24.	Промывание осадков декантацией	1
1.25.	Промывание осадков на фильтре	2
1.26.	Высушивание осадков на фильтре с растворителями	2
1.27.	Перекристаллизация веществ из водных растворов	1
1.28.	Перекристаллизация веществ из известного органического растворителя	2
1.29.	Практический выбор растворителя для перекристаллизации	3
1.30.	Высушивание веществ в сушильном шкафу	2
1.31.	Высушивание веществ в эксикаторе	2
1.32.	Соединение и использование промывной склянки	2
1.33.	Экстракция с несмешивающимся растворителем	1

2. Идентификация неорганических и органических соединений: общие принципы

2.1.	Реакции в пробирке	1
2.2.	Методика проведения реакций в кювете и на фильтровальной бумаге	1

2.3.	Групповые реакции некоторых катионов и анионов (по выбору организаторов)	2
2.4.	Селективные реакции некоторых катионов и анионов (по выбору организаторов)	2
2.5.	Специфические реакции некоторых катионов и анионов (по выбору организаторов)	3
2.6.	Идентификация элементов по окрашиванию пламени (с использованием платиновой проволоки, стержня MgO, кобальтового стекла)	2
2.7.	Использование ручного и бунзеновского спектроскопа	3
2.8.	Определение температуры плавления с помощью аппарата Кофлера	3
2.9.	Качественное определение основных функциональных групп органических соединений (по выбору организаторов)	2
2.10.	Проведение некоторых специфических реакций для идентификации органических соединений (по выбору организаторов)	3

3. Определение некоторых неорганических и органических соединений: общие принципы

3.1.	Количественное определение с помощью реакций осаждения	2
3.2.	Прокаливание осадка в тигле	1
3.3.	Количественный волюметрический анализ	1
3.4.	Правила титрования	1
3.5.	Использование шарика пипетки	1
3.6.	Приготовление стандартного раствора	2
3.7.	Алкалиметрический и ацидиметрический анализ	2
3.8.	Цветовые переходы индикаторов при алкалиметрическом и ацидиметрическом анализе	2
3.9.	Прямой и непрямой анализ (обратное титрование)	3
3.10.	Манганометрический анализ	3
3.11.	Иодометрический анализ	3
3.12.	Другие типы анализа с использованием окислительно-восстановительных реакций	3
3.13.	Комплексонометрический анализ	3
3.14.	Цветовые переходы индикаторов в комплексонометрическом анализе	3
3.15.	Волюметрический анализ с использованием реакций осаждения	3
3.16.	Термометрическое титрование	3

4. Специальные измерения и процедуры

4.1.	Измерение с рН-метром	2
4.2.	Тонкослойная хроматография	3
4.3.	Колоночная хроматография	3
4.4.	Разделение на ионообменнике	3
4.5.	Измерение поглощения в УФ-видимом спектре с помощью спектрофотометра	3
4.6.	Измерение электропроводности	3

5. Оценка результатов

5.1.	Оценка погрешности эксперимента (значащие цифры, графики)	1
------	-----------------------------------------------------------	---

Теоретические задачи

Задача 1. Разделение и идентификация ионов

Школьник изучал реакции в водном растворе между нитратами катионов A^{2+} , B^{2+} , C^{2+} , D^{2+} , E^{2+} и натриевыми солями анионов X^- , Y^- , Z^- , Cl^- , $NaOH$, а также органическим лигандом L . В некоторых случаях наблюдалось образование нерастворимых продуктов (\downarrow) и окрашенных комплексов (табл. 1).

Таблица 1

	X^-	Y^-	Z^-	Cl^-	OH^-	L
A^{2+}	***	***	***	***	белый \downarrow	***
B^{2+}	желтый \downarrow	белый \downarrow	***	***	***	BL_n^{2+} комплекс
C^{2+}	белый \downarrow	коричневый \downarrow	коричневый \downarrow	белый \downarrow	черный \downarrow	CL^{2+} , CL_2^{2+} комплексы
D^{2+}	***	красный \downarrow	***	***	***	***
E^{2+}	***	красный \downarrow	белый \downarrow	***	***	***

*** = реакция не происходит

- 1.1 Предложите схему разделения катионов A^{2+} , B^{2+} , C^{2+} , D^{2+} , E^{2+} в нитратном водном растворе с использованием в качестве реагентов различных водных растворов, содержащих анионы X^- , Y^- , Z^- , Cl^- , OH^- . Для каждой стадии разделения запишите формулу продукта реакции.
- 1.2 Предложите схему разделения анионов X^- , Y^- , Z^- , Cl^- , OH^- (катионы – ионы натрия) в водном растворе с использованием в качестве реагентов различных водных растворов, содержащих катионы A^{2+} , B^{2+} , C^{2+} , D^{2+} , E^{2+} . Для каждой стадии разделения запишите формулу продукта реакции.
- 1.3 У белого осадка BY_2 и коричневого осадка CY_2 произведения растворимости (K_{sp}) при 25 °C составляют соответственно 3.20×10^{-8} и 2.56×10^{-13} .
 - 1.3.1 Рассчитайте растворимость BY_2 .
 - 1.3.2 Рассчитайте растворимость CY_2 .

1.4 В мерные колбы на 50 мл внесли по 2 мл 8.2×10^{-3} М растворов B^{2+} . В колбы добавили различные объемы 1.0×10^{-2} М раствора лиганда L. Объемы растворов в каждой из колб довели до 50 мл водой. При длине волны 540 нм в кюветах длиной 1.0 см измерили светопоглощение (A) растворов (окраска обусловлена образованием комплексов BL_n . Результаты измерений приведены в табл. 2. Катион B^{2+} и лиганд L при 540 нм свет не поглощают. [Метод молярных отношений]

1.4.1 Рассчитайте значение n (координационное число) в комплексе BL_n^{2+} .

1.4.2 Рассчитайте константу устойчивости (K_f) комплекса BL_n^{2+} .

Таблица 2

Объем добавленного раствора L V_L (мл)	Светопоглощение (A)	Объем добавленного раствора L V_L (мл)	Светопоглощение (A)
1.00	0.14	2.00	0.26
3.00	0.40	4.00	0.48
5.00	0.55	6.00	0.60
7.00	0.64	8.00	0.66
9.00	0.66	10.00	0.66

1.5 Твердое растворимое вещество NaY очень медленно добавили к водному раствору с концентрациями катионов B^{2+} 0.10 М и катионов C^{2+} 0.05 М (раствор приготовлен из соответствующих нитратов).

1.5.1 Какой из катионов (B^{2+} или C^{2+}) осаждается первым? Какая концентрация $[Y^-]$ необходима для начала осаждения? [Разделение осаждением]

1.5.2 Чему равны концентрации аниона Y^- и оставшегося в растворе катиона после полного осаждения первого катиона (примите, что после полного осаждения первого катиона его концентрация в растворе $\leq 10^{-6}$ М)? Можно ли разделить B^{2+} и C^{2+} методом осаждения, используя ион Y^- как осадитель?

Задача 2. Получение и использование радиоактивных изотопов

Радиоактивные изотопы используют в медицинской диагностике, терапии, химическом анализе. Многие радиоактивные изотопы, например P-32 (массовое число 32) и Co-60, можно получить, облучая нейтронами в ядерном реакторе подходящие вещества. Некоторые радиоактивные изотопы, например C-14 и T-3 (тритий), получаются в естест-

венных условиях при бомбардировке в атмосфере атомов N-14 нейтронами космического излучения. (Атомные номера T и H, C, N, P, Co и нейтрона равны 1, 6, 7, 15, 27 и 0 соответственно. P-32 обозначает $^{32}_{15}\text{P}$).

- 2.1** Напишите уравнения ядерных реакций, приводящих к образованию C-14 и T-3 при бомбардировке атомов N-14 в атмосфере нейтронами космического излучения.
- 2.2** Изотоп C-14 используется в радиоуглеродном методе определения возраста. Активность (A , распад·мин⁻¹) изотопа C-14 пропорциональна числу атомов C-14 (N):

$$A = \varepsilon \lambda N, \quad (1)$$

где ε – коэффициент чувствительности детектора по отношению к C-14, λ – константа радиоактивного распада. За время t число атомов C-14 снижается от исходного (N_0) до текущего (N) согласно экспоненциальному закону:

$$N = N_0 e^{-\lambda t}. \quad (2)$$

Период полураспада ($t_{1/2}$) изотопа C-14 составляет 5730 лет. Активность C-14 в живых организмах (A_0) практически постоянна и составляет около 16.5 распадов·мин⁻¹ (в расчете на 1 г углерода). После смерти животного или растения активность C-14 с течением времени падает.

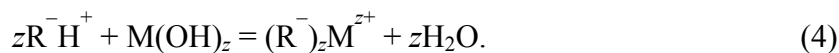
- 2.2.1** Напишите уравнение, выражающее зависимость активности A от времени, если исходная активность равна A_0 .
- 2.2.2** Активность C-14 в древесине старинного корабля равна 10.2 распадов·мин⁻¹ (в расчете на 1 г углерода). Рассчитайте возраст корабля.
- 2.3** Радиоактивный изотоп P-32 используют в биологических исследованиях. Его можно получить в ядерном реакторе, бомбардируя нейтронами атомы P-31. Скорость образования (Rp) атомов P-32 задается выражением

$$Rp = N\Phi\delta, \quad (3)$$

где N – число атомов P-31, $\delta = 0.9 \times 10^{-24}$ см²/атом – сечение захвата нейтронов атомами P-31, Φ – интенсивность потока нейтронов (нейтрон/(см²·с)) в ядерном реакторе. Приняв коэффициент чувствительности детектора (ε) по отношению к P-32 равным 1.0, скорость распада (Rd) и активность (A) P-32 в реакторе как функции числа атомов P-32 (N^*) оценивают по формулам

$$Rd = N\Phi\delta e^{-\lambda t}, \quad (4)$$

Катионообменник R^-H^+ можно перевести в формы R^-M^+ или $(R^-)_z M^{z+}$ реакцией R^-H^+ с гидроксидом металла $M(OH)_z$. Происходящий процесс приближенно описывают уравнения:

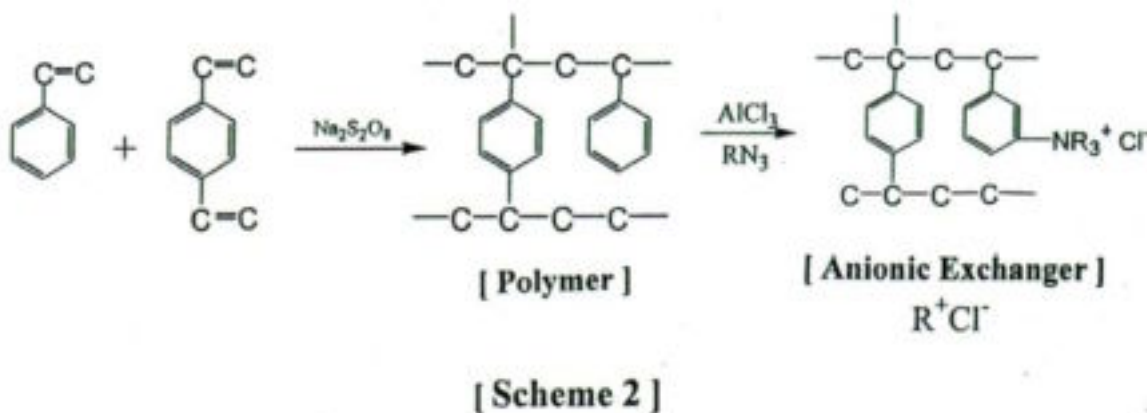


3.1 Катионообменник R^-Na^+ использовали для удаления $CaCl_2$ из водопроводной воды.

3.1.1 Приведите уравнение реакции связывания Ca^{2+} катионообменником R^-Na^+ .

3.1.2 Вместо R^-Na^+ использовали другой ионообменник, R^-H^+ . (а) Приведите уравнение реакции поглощения Ca^{2+} ионообменником R^-H^+ . (б) Объясните, какой из ионообменников, R^-H^+ или R^-Na^+ , подходит для очистки питьевой воды.

3.2 Органический анионообменник R^+Cl^- можно синтезировать полимеризацией смеси стирола с дивинилбензолом и последующей обработкой полученного сополимера кислотой Льюиса $AlCl_3$ и третичным амином NR_3 (см. схему 2).



Анионообменник R^+OH^- можно получить при химической реакции ионообменника R^+Cl^- с 3.0 М раствором NaOH:



3.2.1 Объясните, как с помощью анионообменника можно удалить из раствора ионы H^+ . Напишите уравнение реакции.

3.2.2 Объясните, как с использованием анионообменника R^+OH^- можно определить содержание ионов SO_4^{2-} в водопроводной воде. Напишите уравнения необходимых реакций.

Емкость (S) катионообменника R^-H^+ по отношению к поглощаемому иону можно выразить как количество вещества иона (в моль) в 1 мл раствора, поглощаемое 1 г ионообменника. Емкость рассчитывают по уравнению

$$S = ([RM] + [RH]) \times 10^{-3}. \quad (6)$$

Емкость (S) катионообменника R^-H^+ по отношению к ионам M^+ в водном растворе можно оценить, зная константу равновесия K_c , коэффициент распределения K_d и равновесные концентрации ионов M^+ и H^+ в водном растворе.

3.3 Докажите, что уравнение, связывающее K_d , S , K_c , $[M^+]$ и $[H^+]$ имеет вид:

$$1 / K_d = [M^+] / (S \cdot 10^3) + [H^+] / (S \cdot K_c \cdot 10^3). \quad (7)$$

3.4 Ионообменники применяют как стационарные фазы в ионообменной жидкостной хроматографии для поглощения и разделения различных ионов. Например, выбрав в качестве элюента раствор NaOH, с помощью анионообменника R^+OH^- можно разделить ионы X^- и Y^- . Хроматограмма процесса разделения ионов X^- и Y^- на 30 см анионообменной колонке представлена на рис. 1.

Обозначения: t_1 , t_2 и t_0 – времена удерживания (t_R) ионов X^- , Y^- и чистого элюента (NaOH) в колонке, соответственно, ω_1 и ω_2 – полуширины пиков для X^- и Y^- . Число теоретических тарелок N и высота теоретической тарелки H вычисляются по приводимым ниже формулам:

$$N = 16 (t_R / \omega)^2, \quad (8)$$

$$H = L / N, \quad (9)$$

где L – длина колонки.

Разрешающую способность (R) колонки и фактор разделения (α) X^- и Y^- рассчитывают по уравнениям:

$$R = 2 (t_2 - t_1) / (\omega_1 + \omega_2), \quad (10)$$

$$\alpha = (t_2 - t_0) / (t_1 - t_0). \quad (11)$$

3.4.1 Рассчитайте среднее число теоретических тарелок N колонки.

3.4.2 Рассчитайте высоту тарелки H .

3.4.3 Рассчитайте разрешающую способность R для ионов X^- и Y^- в используемой хроматографической системе.

3.4.4. Рассчитайте фактор разделения (α) ионов X^- и Y^- .

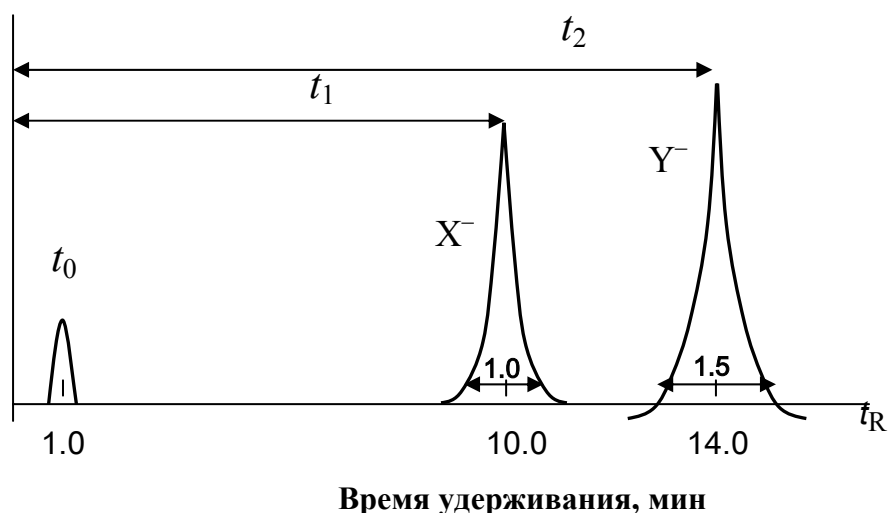


Рис. 1. Хроматограмма ионов X^- и Y^- .

3.5 Некоторые ионообменники имеют неорганическую природу. Наиболее известный пример неорганических ионообменников – цеолиты $[(M^{z+})(Al_2O_3)_m / (SiO_2)_n]$ ($M^{z+} = Na^+, K^+$ или Ca^{2+}, Mg^{2+}). Примеры некоторых цеолитов представлены на рис. 2.

Цеолит в натриевой форме (далее обозначен как $Z-Na^+$) с размером пор 13 \AA – важный ионообменник для удаления ионов Ca^{2+} или Mg^{2+} из водопроводной воды. Цеолиты с определенными размерами пор способны с высокой селективностью адсорбировать различные молекулы, например, H_2O или изобутана. Благодаря этому цеолиты можно использовать в качестве молекулярных сит. Цеолиты применяют также как катализаторы. Например, скорость крекинга одного из компонентов нефти – изобутана – повышается после его адсорбции цеолитом.

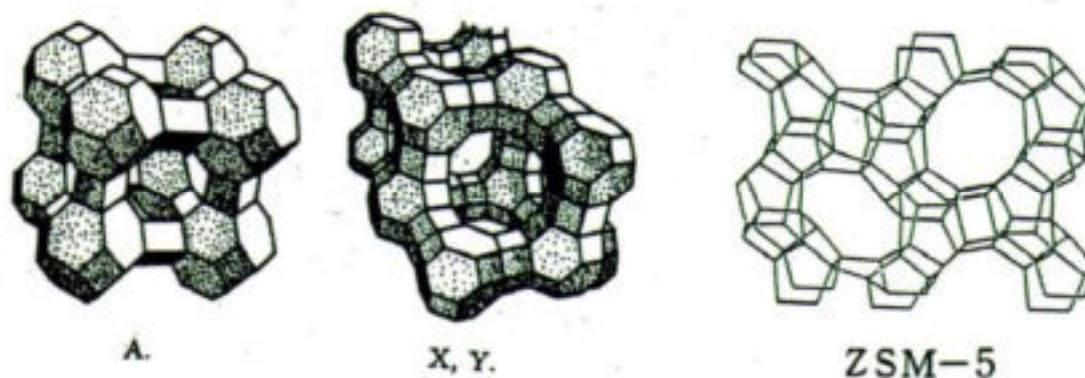


Рис. 2. Различные типы цеолитов.

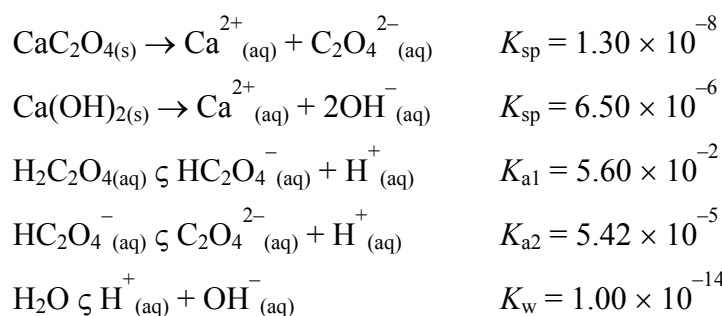
- 3.5.1** Напишите уравнение реакции, происходящей при удалении ионов Ca^{2+} из водопроводной воды на ионообменной колонке, заполненной цеолитом Z-Na^+
- 3.5.2** Напишите уравнение реакции, происходящей при поглощении ионов K^+ цеолитом Z-Na^+ .

Задача 4. Определение ионов кальция осаждением с последующим окислительно-восстановительным титрованием

Определить содержание кальция в растворе можно по следующей методике.

- Шаг 1** К подкисленному раствору добавить несколько капель раствора индикатора метилового красного. Затем при тщательном перемешивании прибавить раствор $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.
- Шаг 2** Добавить мочевины $((\text{NH}_2)_2\text{CO})$ и осторожно кипятить раствор до перехода окраски в желтую (это обычно занимает 15 мин). Осаждается CaC_2O_4 .
- Шаг 3** Отфильтровать горячий раствор, для удаления избытка ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ промыть осадок CaC_2O_4 ледяной водой.
- Шаг 4** Растворить CaC_2O_4 в горячем 0.1 М растворе H_2SO_4 (ионы Ca^{2+} переходят в раствор, образуется $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$). Раствор, содержащий $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, оттитровать стандартизованным раствором KMnO_4 до появления бледно-розовой окраски.

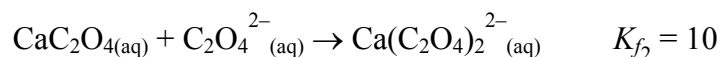
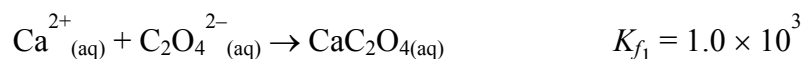
Уравнения реакций и константы равновесия:



- 4.1** Напишите уравнение реакции, происходящей при добавлении мочевины (шаг 2).
- 4.2** С использованием описанной выше процедуры определяли содержание кальция в 25.00 мл водного раствора. На последнем шаге методики на титрование израсходовали 27.41 мл $2.50 \cdot 10^{-3}$ М раствора KMnO_4 . Найдите концентрацию ионов Ca^{2+} в исходном растворе.

- 4.3 Рассчитайте растворимость CaC_2O_4 в водном растворе с $\text{pH} = 4.0$ (отличием коэффициентов активности от 1 можно пренебречь).

В описанном выше анализе пренебрегли возможным источником погрешности. При добавлении избытка ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ на шаге 1 осаждение CaC_2O_4 может быть неполным:



- 4.4 Рассчитайте равновесные концентрации в растворе ионов Ca^{2+} и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ для условий максимально полного осаждения CaC_2O_4 .
- 4.5 Рассчитайте концентрации H^+ и Ca^{2+} в насыщенном растворе CaC_2O_4 . Отличием коэффициентов активности от 1 можно пренебречь. Явно сформулируйте все предположения, допускаемые при расчетах.

Задача 5. Азот в сточных водах

Важнейшие азотсодержащие химические формы в природных и сточных водах – нитраты, нитриты, аммиак, соли аммония и органический азот. Эти формы, а также газообразный азот, являются компонентами цикла азота и участвуют в биохимических реакциях взаимопревращения.

- 5.1 Для определения органического азота в сточных водах часто используют метод Кьельдаля. На первой стадии органические соединения в образце воды разлагают нагреванием с концентрированной H_2SO_4 , K_2SO_4 и HgSO_4 . После разложения органических веществ раствор нейтрализуют концентрированным NaOH и выполняют перегонку. Выделяющийся при этом газ растворяют в избытке раствора борной кислоты, а затем титруют полученный раствор 0.02 н. раствором H_2SO_4 .

- 5.1.1 Какой продукт образуется на стадии разложения органических веществ?
- 5.1.2 Какой газ выделяется при добавлении NaOH ?
- 5.1.3 Напишите уравнение реакции этого газа с борной кислотой.
- 5.1.4 Напишите уравнение реакции, происходящей при титровании на последней стадии методики анализа.
- 5.1.5 Какой из перечисленных ниже индикаторов лучше всего использовать при титровании на последней стадии методики анализа? Объясните ваш выбор.

Индикаторы: Метилоранж (интервал перехода окраски pH 3.1 – 4.4), фенолфталеин (интервал перехода pH 8.0 – 9.6).

5.2 Нитриты вызывают у детей болезнь метгемоглобинемии. В лаборатории нитрит-ионы можно определить колориметрически. Выполняя анализ, готовят серию растворов с различными концентрациями нитрит-ионов. Учитывая, что нитрит-ионы легко окисляются в присутствии влаги, их рабочие растворы подлежат стандартизации. Для этого к нитритному раствору добавляют известный избыток стандартного раствора KMnO_4 и раствор H_2SO_4 . Затем к полученному раствору прибавляют известный избыток $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, в результате чего раствор обесцвечивается. Наконец, выполняют обратное перманганатометрическое титрование полученной смеси стандартным раствором KMnO_4 .

5.2.1 Напишите уравнение реакции нитрит-ионов с раствором KMnO_4 .

5.2.2 Напишите уравнение реакции, происходящей при обратном титровании.

5.2.3 С использованием указанных ниже обозначений запишите формулу для расчета концентрации азота.

A: мг/мл N в рабочем растворе NaNO_2

B: общий объем (мл) использованного стандартного раствора KMnO_4

C: молярная концентрация стандартного раствора KMnO_4

D: общий объем (мл) использованного стандартного раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, мл

E: молярная концентрация стандартного раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

F: объем (мл) рабочего раствора NaNO_2 , взятого для титрования

Задача 6. Применение изотопов в масс-спектрометрии

Многие элементы состоят из нескольких изотопов. В таких случаях атомную массу элемента рассчитывают с учетом их распространенности. Например, содержание ^{35}Cl примерно втрое превосходит содержание ^{37}Cl , из-за чего атомная масса хлора равна примерно 35.5. В масс-спектрометрии наблюдают пики, соответствующие не средней атомной массе элементов, а пики отдельных изотопов. (^{35}Cl 75.77%, ^{37}Cl 24.23%, ^{12}C 98.9%, ^{13}C 1.1%, ^{79}Br 50.7%, ^{81}Br 49.3%)

6.1 При газохроматографическом/масс-спектрометрическом анализе 2,3,7,8-тетрахлорированный диоксин (2,3,7,8-TCDD) характеризуют как временем удерживания (временем пролета), так и отношением числа ионов M и $M+2$. Рассчитайте теоретическое отношение числа этих ионов. Интенсивности пиков различных изотопов можно найти с использованием формулы $(a + b)^n$, где a – доля легкого изотопа, b – доля тяжелого изотопа, n – число атомов хлора.

- 6.2** В количественном анализе, если сигнал молекулярного иона перекрывается с сигналами других соединений, в его интенсивность следует внести поправку. Для количественного анализа соединения с молекулярной массой 136, не содержащего галогенов, решили регистрировать молекулярный ион. Предложите уравнение для расчета исправленной величины сигнала, если одновременно с анализируемым веществом на детектор попадает (имеет то же самое время пролета) *n*-бутилбромид.

Задача 7. Атомные орбитали

Один из способов описания формы атомных орбиталей атома водорода – использование узловых поверхностей или узлов, т.е. точек, в которых плотность вероятности равна 0. Согласно квантовой механике, число узлов возрастает при увеличении квантового числа *n*. Для данного набора орбиталей *nlm*, существует (*n-l-1*) радиальных узлов и *l* угловых узлов.

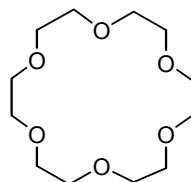
- 7.1** Опишите распределение плотности вероятности для $1s$, $2s$ и $3s$ орбиталей. Сколько узловых точек имеет каждая из этих орбиталей?
- 7.2** Опишите распределение плотности вероятности для $2p_z$ и $3p_z$ орбиталей. Сколько узловых точек имеет каждая из этих орбиталей?
- 7.3** Представьте, что вы двигаетесь вдоль оси *z*, начав движение на значительном расстоянии от ядра, проходите через ядро и достигаете дальней точки на противоположном конце оси. Сколько узловых поверхностей вы должны будете пересечь для каждой из следующих орбиталей: $1s$, $2s$, $3s$, $2p_z$ и $3p_z$?

Задача 8. Межмолекулярные силы

Межмолекулярные силы действуют между молекулами, а не внутри их. Ион-дипольное и диполь-дипольное взаимодействие – два основных типа межмолекулярного взаимодействия.

8.1 Ион-дипольное взаимодействие

Пример ион-дипольного взаимодействия – взаимодействие иона Na^+ с полярными молекулами, такими как вода. Ниже показаны ион натрия, молекула воды и молекула краун-эфира.



8.1.1 Изобразите геометрическую структуру продуктов взаимодействия иона натрия и молекул воды.

8.1.2 Изобразите схему взаимодействия (продукт) иона натрия с молекулой краун-эфира.

8.2 Диполь-дипольное взаимодействие

Водородную связь можно рассматривать как особый вид диполь-дипольного взаимодействия. Сильные водородные связи возникают между молекулами, в которых атом водорода связан с атомом, имеющим высокую электроотрицательность, таким как азот, кислород и фтор.



Водородная связь – сильная по сравнению с другими видами межмолекулярного взаимодействия, ее энергия составляет примерно 15 – 40 кДж/моль. Водородная связь настолько прочна, что в некоторых случаях она сохраняется даже в газовой фазе.

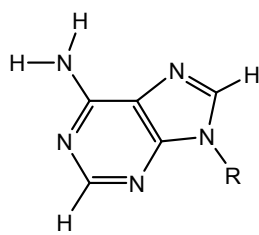
8.2.1 В газообразном фтороводороде большинство молекул HF ассоциированы в частицы (HF)₆. Изобразите структуру этого гексамера.

8.2.2 Нарисуйте схему, показывающую водородные связи между двумя молекулами уксусной кислоты (CH₃CO₂H).

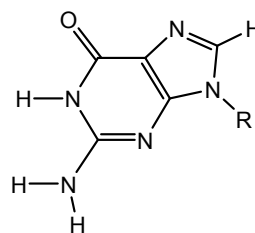
8.3 Водородные связи с живой природе

Некоторые химические реакции в живых организмах протекают с участием сложных структур, таких как белки и ДНК. В этих реакциях отдельные связи должны легко разрываться и вновь образовываться. Водородная связь – единственный тип связывания, который обладает необходимой для этого энергией.

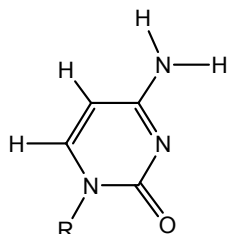
Основой функционирования ДНК является двойная спираль с комплементарными основаниями на каждой из цепей. Основания образуют между собой водородные связи.



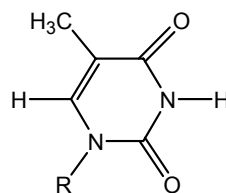
Аденин (А)



Гуанин (G)



Цитозин (С)



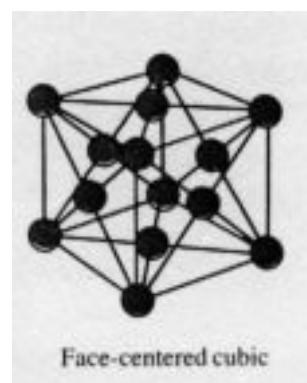
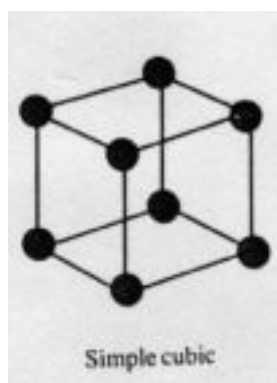
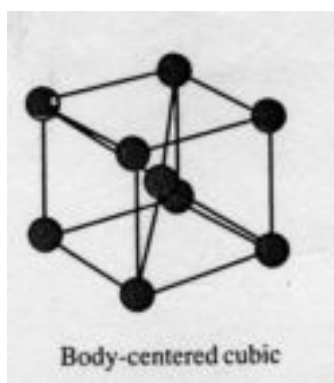
Тимин (Т)

Органические основания, входящие в состав ДНК

- 8.3.1** Существует два вида пар оснований, связанных водородными связями в молекуле ДНК: Т–А и G–С. Изобразите эти пары оснований и покажите водородные связи между ними.

Задача 9: Кристаллические упаковки

Существует три вида кубических элементарных ячеек для твердых тел: простая кубическая (simple cubic), объемно-центрированная (body-centered) кубическая и гранецентрированная (face-centered) кубическая. Они изображены на рисунке.



- 9.1** Сколько ближайших соседей имеют атомы в каждой из упаковок?
9.2 Эффективность упаковки определяется следующим образом:

$$f_v = \frac{\text{объем, занятый сферами в элементарной ячейке}}{\text{объем элементарной ячейки}}$$

Чему равно значение f_v для каждой из упаковок?

- 9.3 Серебро имеет кубическую структуру с плотнейшей упаковкой, т.е. объемно-центрированную кубическую структуру. Радиус атома серебра равен 144 пм. Рассчитайте плотность металлического серебра.
- 9.4 Рентгеновская дифракция часто используется для определения структуры кристаллов. В одном из экспериментов наблюдалась дифракция рентгеновских лучей на кристалле LiF ($d = 201$ пм) и была зарегистрирована дифракция первого порядка при угле 34.68° . Рассчитайте длину волны рентгеновского излучения.

Задача 10. Применение переходных металлов

Переходные металлы широко распространены в земной коре. Изделия из этих металлов можно обнаружить в нашей повседневной жизни: железные трубы, медная проволока, хромированные части автомобилей и т.д.

10.1 Свойства хрома

Хром представляет собой серебристо-белый блестящий металл. Его название (по гречески *chroma* означает окраска) связано с существованием у него множества окрашенных соединений. Яркий цвет соединений хрома(VI) обуславливает их использование в красках для художников и при производстве керамической глазури.

10.1.1 В кислых растворах желтый хромат-ион (CrO_4^{2-}) переходит в оранжевый дихромат-ион ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Напишите уравнение этой реакции.

10.1.2 Укажите степень окисления каждого из атомов металла в хромат- и дихромат-ионах.

10.1.3 Является ли превращение хромата в дихромат окислительно-восстановительной реакцией? Поясните.

10.1.4 Что является основным фактором, определяющим положение равновесия в этом процессе?

10.1.5 Изобразите трехмерную структуру ионов CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

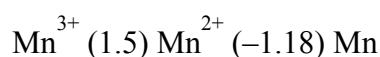
10.2 Использование хрома

Бамперы старых автомобилей были покрыты слоем хрома. Для этого их погружали в подкисленный раствор $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и использовали в качестве катода в электролитической ячейке. (Относительная атомная масса хрома равна 51.996; постоянная Фарадея: $F = 96485$ Кл·моль⁻¹.)

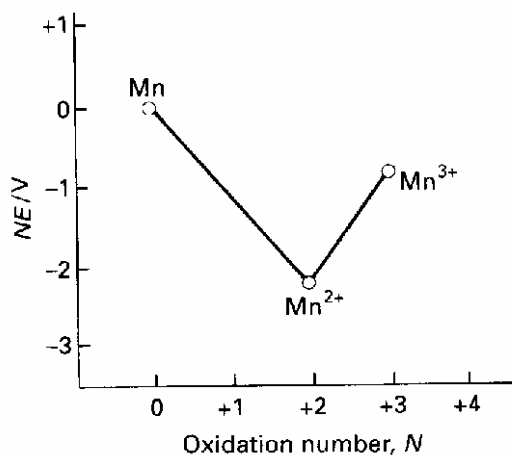
- 10.2.1** Приняв, что на аноде протекает окисление воды, напишите уравнения двух полуреакций и суммарное уравнение реакции, протекающей при хромировании.
- 10.2.2** Сколько моль газообразного кислорода выделится при осаждении 52.0 г хрома?
- 10.2.3** Сколько времени понадобится для осаждения 52.0 г хрома, если электролиз вести при токе 10.0 А?
- 10.2.4** Поясните с химической точки зрения, в чем заключается смысл использования хрома в качестве декоративного покрытия металлов.

Задача 11. Электрохимия неорганических соединений

Неорганические соединения часто содержат один и тот же химический элемент в различных степенях окисления, например, известно много соединений марганца, в которых он проявляет степени окисления от 0 до +7. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал полуреакций измеряется по отношению к водородному электроду. В данной задаче процесс восстановления $\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$ ($E^\circ = -1.18$ В) записывается в виде $\text{Mn}^{2+} (-1.18) \text{Mn}$. Для Mn в кислых растворах процессы восстановления: $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}$ могут быть представлены следующим образом:

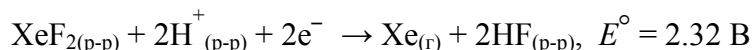


Самопроизвольная окислительно-восстановительная реакция протекает, если ее ЭДС положительна. Диаграмма Фроста, представляющая собой зависимость величины nE° (n – число переносимых в полуреакции электронов) окислительно-восстановительной пары $\text{X}(N) / \text{X}(0)$ от степени окисления N элемента X , используется для представления наиболее стабильных форм соединений в различных состояниях окисления. Диаграмма Фроста для $\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{2+} / \text{Mn}$ приведена ниже.

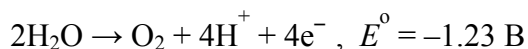


- 11.1** Окислительно-восстановительный потенциал зависит от концентрации частиц в растворе. Используя уравнение Нернста, рассчитайте ЭДС гальванического элемента $\text{Mn}_{(\text{тв})}|\text{Mn}^{2+}_{(\text{р-р})} (1 \text{ М})||\text{Mn}^{2+}_{(\text{р-р})}|\text{MnCO}_3|\text{Mn}_{(\text{тв})}$ при 25°C , если концентрация ионов Mn^{2+} в правой части элемента составляет $1.0 \times 10^{-8} \text{ М}$. Произведение растворимости ($K_{\text{сп}}$) MnCO_3 равно 1.8×10^{-11} .
- 11.2** Для кислорода стандартный редокс-потенциал в кислых растворах может быть представлен в виде $\text{O}_2 (0.70) \text{H}_2\text{O}_2 (1.76) \text{H}_2\text{O}$. Постройте диаграмму Фроста для кислорода и на основе диаграммы рассчитайте потенциал полуреакции восстановления O_2 до H_2O . Может ли H_2O_2 самопроизвольно подвергаться диспропорционированию?

Дифторид ксенона может быть получен при освещении солнечным светом сосуда со смесью ксенона и фтора, не содержащей следов влаги. Полуреакция восстановления XeF_2 описывается уравнением:



- 11.3** Используя теорию отталкивания электронных пар валентных орбиталей (VSEPR), определите число электронных пар и предскажите геометрию молекулы XeF_2 . Покажите, что XeF_2 разлагается в водном растворе с выделением O_2 и рассчитайте E° для этой реакции. В какой среде – кислой или щелочной – это разложение будет протекать с большей скоростью? Поясните почему.

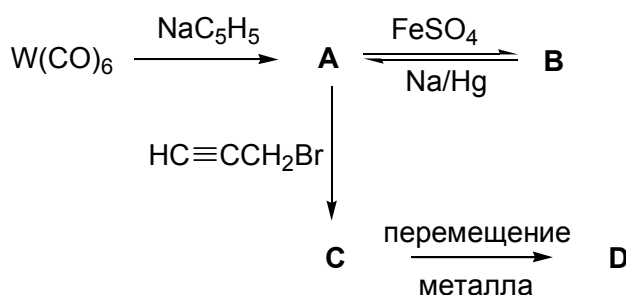


Задача 12. Карбонилы металлов

Монооксид углерода, способный выступать в качестве донора двух пар электронов, может связываться с атомами переходных металлов с образованием карбониллов. Например, железо образует пентакарбонил $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Тетракарбонил никеля $\text{Ni}(\text{CO})_4$ используется для очистки никеля в процессе Монда. Подсчет электронов в этих соединениях показывает, что они подчиняются правилу 18-ти электронов. Кобальт и марганец образуют с CO биядерные комплексы $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, соответственно. (Mn имеет электронную конфигурацию $[\text{Ar}](3d)^5(4s)^2$). Связь металл-металл между атомами рассматривается как необходимое условие выполнения правила 18-ти электронов. Циклопентадиенил анион C_5H_5^- также широко используется в качестве η^5 -лиганда. Например, ферроцен $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ – классическое соединение, подчиняющееся правилу 18-ти электронов.

Взаимодействие $W(CO)_6$ с циклопентаденидом натрия NaC_5H_5 приводит к неустойчивому на воздухе соединению **A**. Окисление **A** с помощью $FeSO_4$ дает соединение **B**. Соединение **A** также может быть получено при реакции **B** с амальгамой натрия (Na/Hg), являющейся сильным восстанавливающим агентом. В области $1600-2300\text{ см}^{-1}$ ИК-спектра **A** имеются полосы поглощения при 1744 и 1894 см^{-1} , а у вещества **B** – полосы поглощения при 1904 и 2010 см^{-1} . Соединение **A** является сильным нуклеофилом и хорошим исходным материалом для синтеза металлорганических соединений, содержащих связи металл-углерод. Реакция **A** с пропаргилбромидом ($HC\equiv CCH_2Br$) приводит к соединению **C**, содержащему σ -связи металл-углерод. При комнатной температуре соединение **C** превращается в соединение **D**. Было обнаружено, что вещества **C** и **D** имеют одинаковый состав. Химический сдвиг (δ) групп CH_2 и CH в ЯМР-спектрах, а также константы связывания J_{H-H} пропаргилбромида, веществ **C** и **D** в соответствующих спектрах 1H NMR приведены в таблице.

1H NMR	$HC\equiv CCH_2Br$	C	D
$\delta(CH_2)$	3.86	1.90	4.16
$\delta(CH)$	2.51	1.99	5.49
J_{H-H} (Гц)	2.7	2.8	6.7

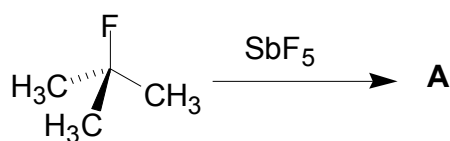


- 12.1 Объясните различие в ИК-спектрах соединений **A** и **B**.
- 12.2 Изобразите структурные формулы соединений **A**, **B**, **C** и **D**.
- 12.3 Превращение **C** в **D** включает миграцию (перемещение) металла к пропаргил лиганду. Какой продукт получится, если для синтеза **C** использовать $DC\equiv CCH_2Br$? Изобразите его структуру.

Задача 13. Карбокатионы и ароматичность

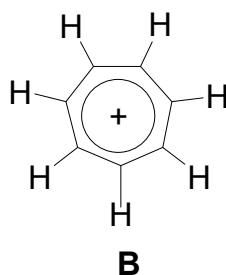
Карбокатионы – это высоко реакционноспособные интермедиаты с зарядом на центральном атоме углерода +1 и тремя группами, связанными с этим атомом. Центральный атом электронодефицитен, он располагается в той же плоскости, что и три другие связанные с ним атома. Одним из основных инструментальных методов исследования структуры и свойств карбокатионов является протонный ЯМР. В суперкислотных средах, таких, как SbF_5 , можно получать и с помощью ЯМР непосредственно наблюдать стабильные карбокатионы. SbF_5 – сильная кислота Льюиса, образующая комплексы со слабыми основаниями, наподобие F^- , с которым дает SbF_6^- .

13.1 Какой продукт (А) образуется в следующей реакции?



13.2 Измерили два спектра ПМР соединения $(\text{CH}_3)_3\text{CF}$: один – чистого вещества, а другой – вещества, растворенного в SbF_5 . В одном спектре (спектр I) присутствовал синглет при δ 4.35, а в другом (спектр II) – дублет при δ 1.30 с константой спин-спинового взаимодействия взаимодействия $J = 20$ Гц. Какой из спектров соответствует раствору $(\text{CH}_3)_3\text{CF}$ в SbF_5 ?

13.3 Один из наиболее стабильных карбокатионов – ион тропилия **В**. Сколько π -электронов он содержит?

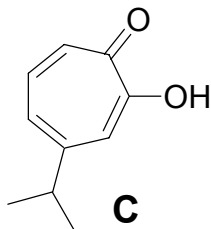


13.4 Принадлежит ли ион тропилия к ароматическим соединениям? Объясните свой ответ.

13.5 В спектре ПМР бензола химический сдвиг $\delta = 7.27$. Похож ли спектр иона тропилия на спектр бензола? Выберите правильное утверждение.

- (i) Наблюдается синглет при δ 9.17.
- (ii) Наблюдается синглет при δ 5.37
- (iii) Наблюдается триплет при δ 9.17.
- (iv) Наблюдается триплет при δ 5.37.

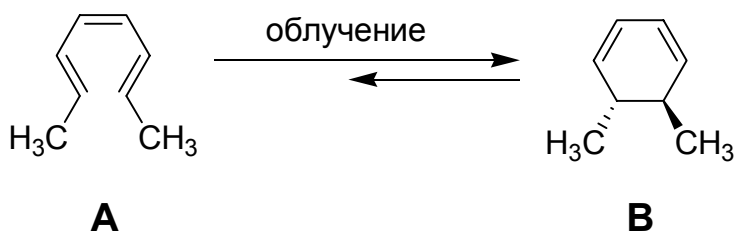
13.6 Первым примером небензоидного ароматического соединения стал 4-изопропилтрополон **C**. Его выделил из кипарисов в 1938 г. профессор Национального Тайваньского университета Т. Нозое. Изобразите резонансную(-ые) структуру(-ы), иллюстрирующие ароматичность **C**.



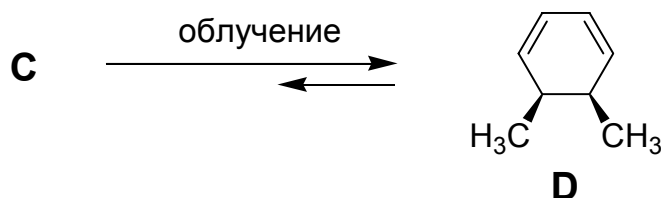
13.7 Протон ОН-группы в трополоне – кислотный. 3 моля трополона **C** могут взаимодействовать с 1 молем трис(2,4-пентандионато)железа(III) ($\text{Fe}(\text{acac})_3$) с образованием красного комплекса **D**. Какова структура **D**?

Задача 14. Фотохимическое образование и раскрытие циклов

Известно, что под действием света 1,3,5-гексатриен претерпевает циклизацию с образованием 1,3-циклогексадиена. Фотохимическая реакция происходит обратимо и стереоспецифически. Так, облучение (2*E*,4*Z*,6*E*)-октатриена (**A**) ультрафиолетовым светом приводит к образованию циклогексадиена (**B**). Выбор длины волны излучения зависит от положения максимума полосы поглощения облучаемого соединения, а само положение максимума связано с числом сопряженных двойных связей в цепи.



14.1 Как называется триен **C**, участвующий в следующей реакции?



По схожему механизму происходит синтез биологически активных молекул. Например, в 7-дегидрохолестерине (**E**) под действием солнечного света происходит электро-

циклическое раскрытие кольца с образованием провитамина D₃ (F), из которого при [1,7]-переносе протона можно получить витамин D₃ (G).

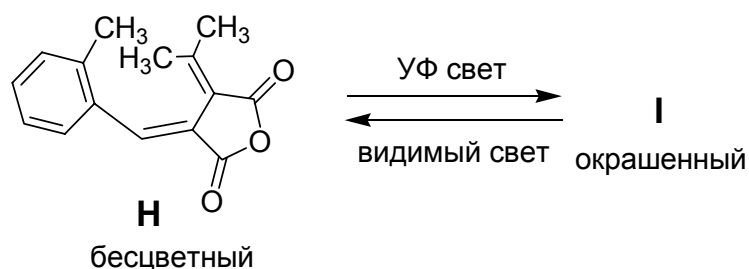


14.2 Какое из соединений – 7-дегидрохолестерин (E) или витамин D₃ (G) – поглощает излучение с большей энергией?

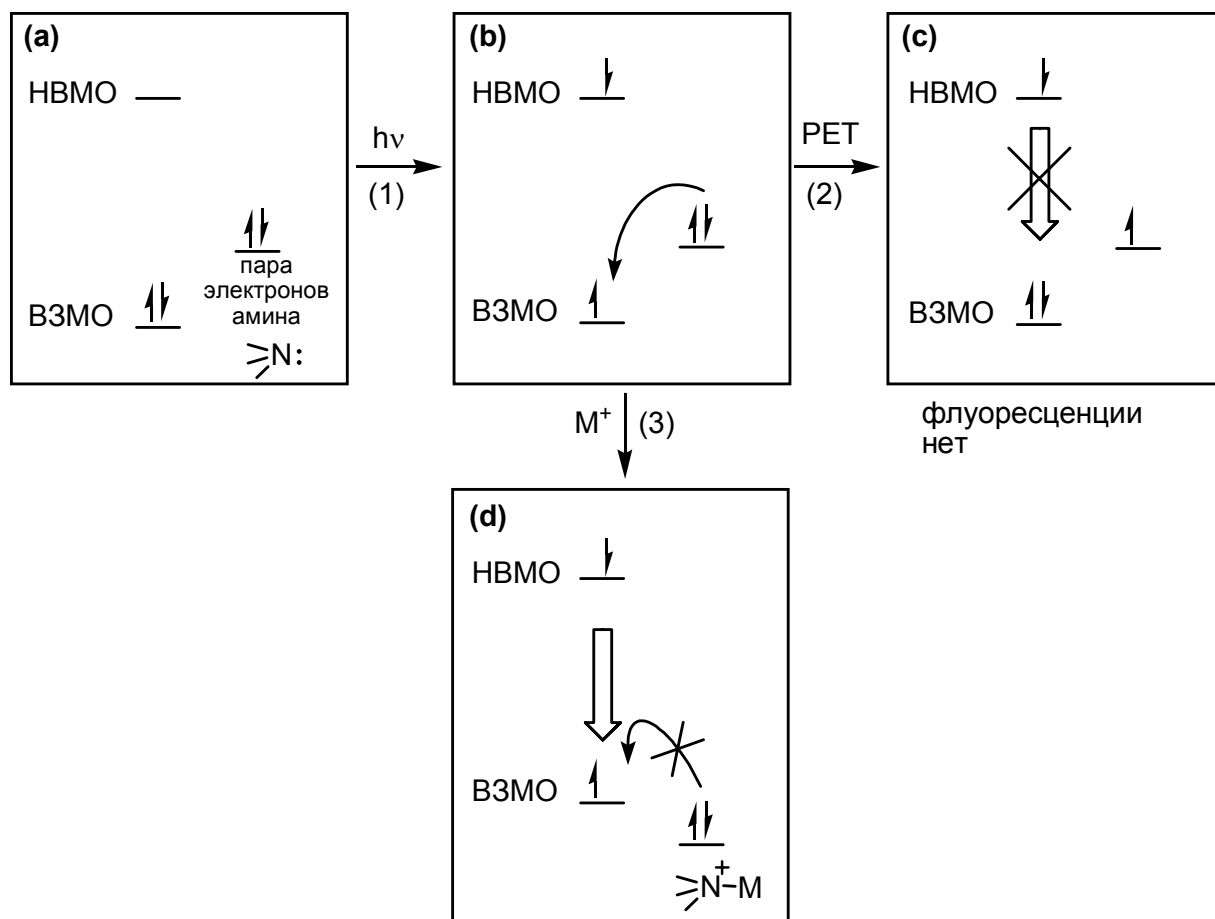
14.3 Какова химическая структура F?

Описанный выше принцип получил развитие при создании фотохромных материалов. Например, облучение УФ светом бесцветного соединения H приводит к образованию окрашенного соединения I. Под действием видимого света I превращается в H.

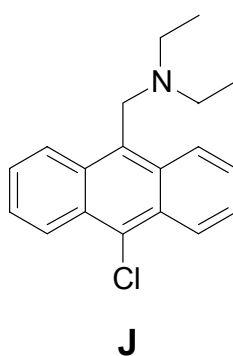
14.4 Изобразите структуру окрашенного соединения I.



Обычно ароматические углеводороды способны к флуоресценции. Введение в молекулу углеводорода аминогруппы рядом с хромофорной системой ведет к тушению флуоресценции. Тушение вызвано фотоиндуцированным переносом электрона (PET), который иллюстрирует приводимая ниже диаграмма молекулярных орбиталей. При облучении светом с подходящей длиной волны (шаг 1) электрон с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) исходного ароматического хромофора (состояние a) переходит на низшую вакантную молекулярную орбиталь (НВМО) (состояние b). При наличии соседней аминогруппы электрон с неподеленной пары атома азота переходит на высшую занятую молекулярную орбиталь (ВЗМО) возбужденного хромофора (шаг 2), блокируя тем самым обычный путь флуоресценции (состояние c). Координация неподеленной электронной пары азота ионами водорода или металлов подавляет фотоиндуцированный перенос электрона и возвращает ароматическому хромофору способность к флуоресценции (шаг 3).



На основе использования фотоиндуцированного переноса электрона удалось разработать множество флуоресцентных сенсоров, чувствительных к ионам водорода или металлов. Например, соединение **J** используется как pH-сенсор.

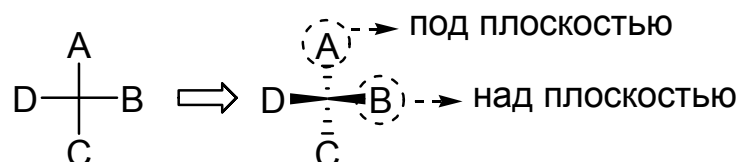


14.5 Будет ли флуоресцировать соединение **J** в щелочном растворе (pH = 10.0)?

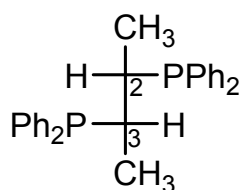
Задача 15. Стереохимия

Простой способ изобразить на плоскости пространственное расположение групп, связанных с углеродным центром, называется *проекцией Фишера*. В проекции Фишера

точка пересечения двух перпендикулярных линий изображает sp^3 -гибридный атом углерода (центральный атом). Горизонтальные линии, соединяющие В и D с центральным атомом углерода, изображают связи, «торчащие» сверху плоскости чертежа, а вертикальные линии, соединяющие А и С с центральным атомом углерода, изображают связи, уходящие под плоскость чертежа.

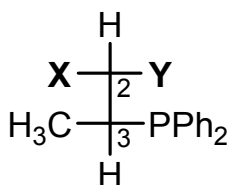


- 15.1** Хирафос (ChiraPhos), синтезированный проф. Каганом, нашел многочисленные применения в асимметрическом синтезе. С использованием изображенной ниже проекции Фишера молекулы Хирафоса укажите абсолютные конфигурации (по R/S -номенклатуре) хиральных центров. Для определения старшинства заместителей пользуйтесь правилами Кана-Ингольда-Прелога.



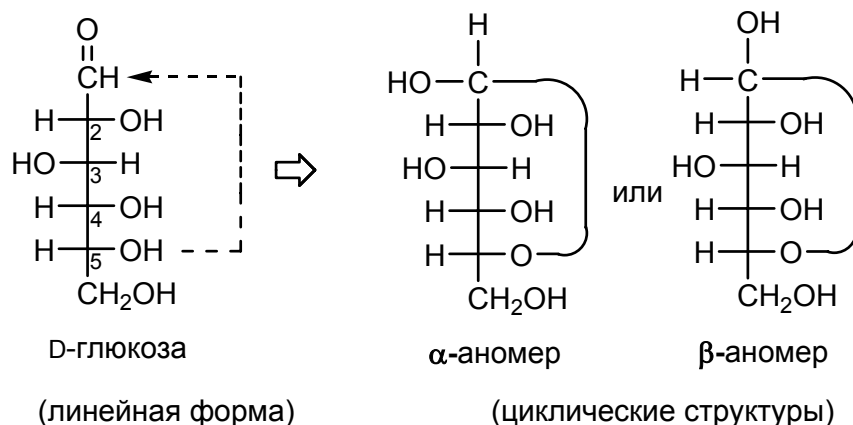
Хирафос

- 15.2** Один из стереоизомеров Хирофоса является *мезо*-формой. Какие заместители обозначены символами X и Y в фишеровской проекции, изображенной ниже?



мезо-Хирафос

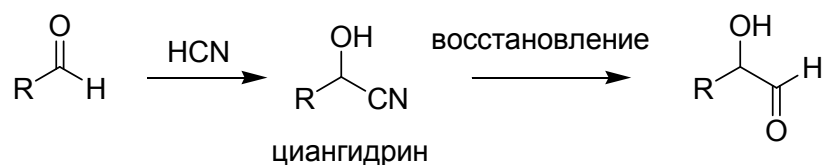
Проекция Фишера часто используют для представления пространственного строения углеводов. Ниже приведены проекции Фишера D-глюкозы. Линейная форма глюкозы за счет взаимодействия C_5-OH спиртовой группы с C_1 -альдегидной группой (образование полуацетала) может обратимо превращаться в циклическую форму.



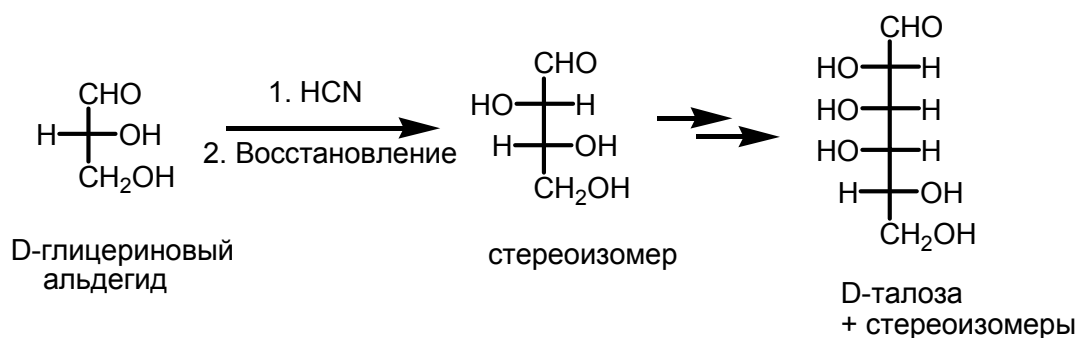
Образование полуацетала ведет к двум стереоизомерам, называемым *аномерами*. Чистый α-аномер D-глюкозы обладает удельным вращением $+112.2^\circ$, тогда как чистый β-аномер имеет удельное вращение $+18.7^\circ$. В водном растворе одного или обоих аномеров образуется равновесная смесь с удельным вращением $+52.6^\circ$.

- 15.3 Рассчитайте долю (%) α-аномера в равновесном водном растворе D-глюкозы.
- 15.4 Какой из аномеров (α или β) более устойчив в воде?
- 15.5 Изобразите конформацию кресла β-аномера.
- 15.6 Какая частица является интермедиатом при взаимном превращении α- и β-аномеров?

В реакции присоединения HCN к альдегиду образуется циангидрин, который можно восстановить до α-гидроксиальдегида.



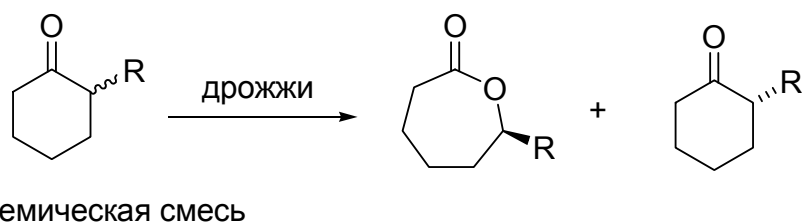
Высшие гомологи углеводов, такие, как D-талозу, можно синтезировать из D-глицеринового альдегида, трижды повторяя последовательные реакции циангидрирования и восстановления.

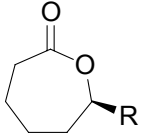
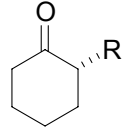


15.7 Сколько пар энантимеров присутствуют в смеси, содержащей целевой продукт?

Ферменты – замечательные биологические катализаторы, управляющие химическими превращениями в организмах. Благодаря удивительной каталитической способности и селективности ферментов, их применение в органическом синтезе быстро растет. В табл. 1 приводятся данные о катализируемом дрожжами кинетическом разделении рацемических 2-замещенных циклогексанонов посредством реакций Байера-Виллигера.

Таблица 1. Данные о реакции Байера-Виллигера



№	R				
		Выход (%)	ИЭ, %	Выход (%)	ИЭ, %
1	Et	79	95	69	98
2	<i>n</i> -Pr	54	97	66	92
3	Allyl	59	98	58	98

ИЭ: избыток энантиомера

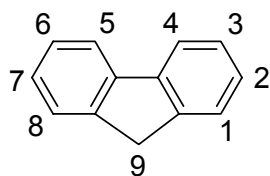
15.8 Каково соотношение (*R*)/(*S*) изомеров 6-аллилкапролактона в № 3?

15.9 *m*-Хлорпербензойная кислота (МСПВА) – распространенный окислитель для реакций Байера-Виллигера. Каким будет ИЭ (%) капролактона, если в рассмотренной выше реакции заменить дрожжи на МСПВА?

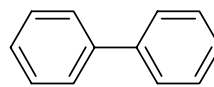
Задача 16. Органический синтез

Для создания органических светодиодов необходимы материалы (малые молекулы или полимеры) с высокой эффективностью флуоресценции. Например, квантовый выход

флуоресценции флуорена – соединения с метиленовым мостиком – выше, чем у бифенила.

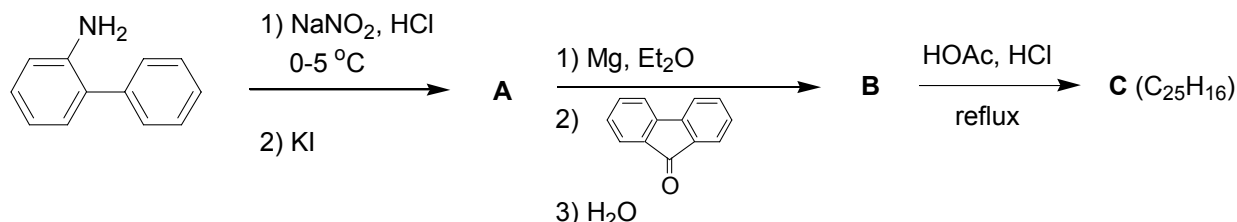


Флуорен



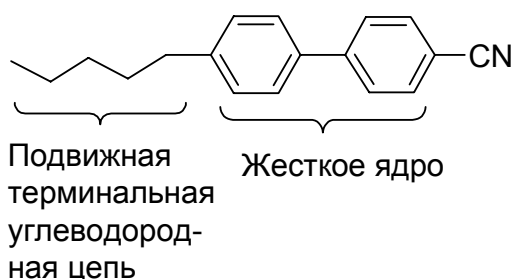
Бифенил

Многие производные флуорена нашли применение при создании индикаторных панелей и плоских дисплеев. Для того, чтобы предотвратить межмолекулярные взаимодействия, в молекулу флуорена в положение С9 вводят объемные заместители. Примером такого рода веществ служит соединение **С**, используемое как строительный блок в синтезе эффективных люминофоров с синей флуоресценцией. Схема синтеза соединения **С** имеет вид:

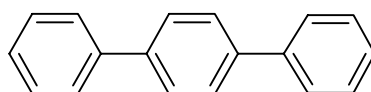


16.1 Приведите структурные формулы соединений **А**, **В** и **С**.

Жидкие кристаллы стали частью нашей жизни. Молекулы жидких кристаллов обычно содержат жесткое ядро и подвижную терминальную углеводородную цепочку, например:

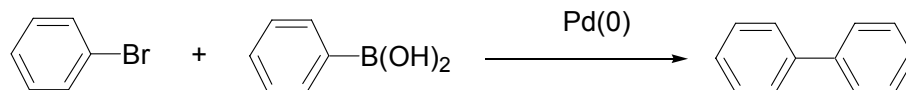


Основой жестких ядер жидких кристаллов обычно служат бифенил или терфенил.

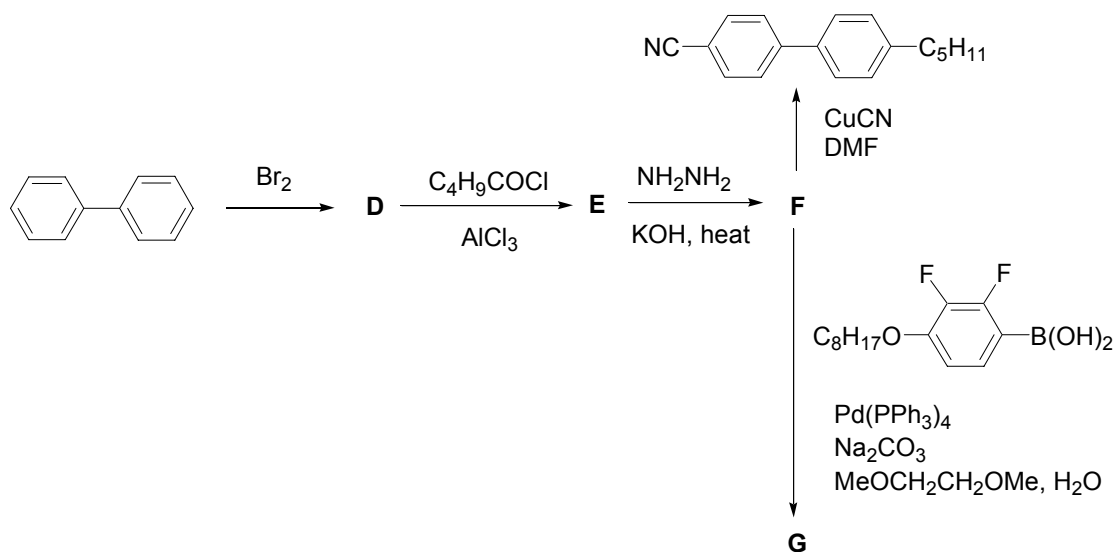


Терфенил

Структуры такого типа можно успешно синтезировать по реакции Сузуки – при взаимодействии арилбромидов или иодида с арилборной кислотой в присутствии палладиевого катализатора. В результате реакции происходит сдвигивание ароматических радикалов. Типичным примером реакции Сузуки служит взаимодействие бромбензола с фенолборной кислотой с образованием бифенила:



Ниже приведена схема синтеза двух молекул жидких кристаллов – 4-циано-4'-пентил-бифенила и **G**.

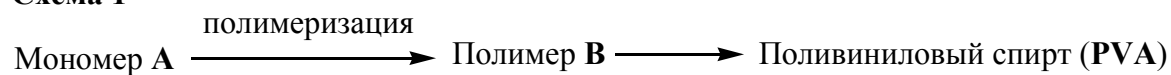


16.2 Изобразите структурные формулы молекул **D**, **E**, **F** и **G**?

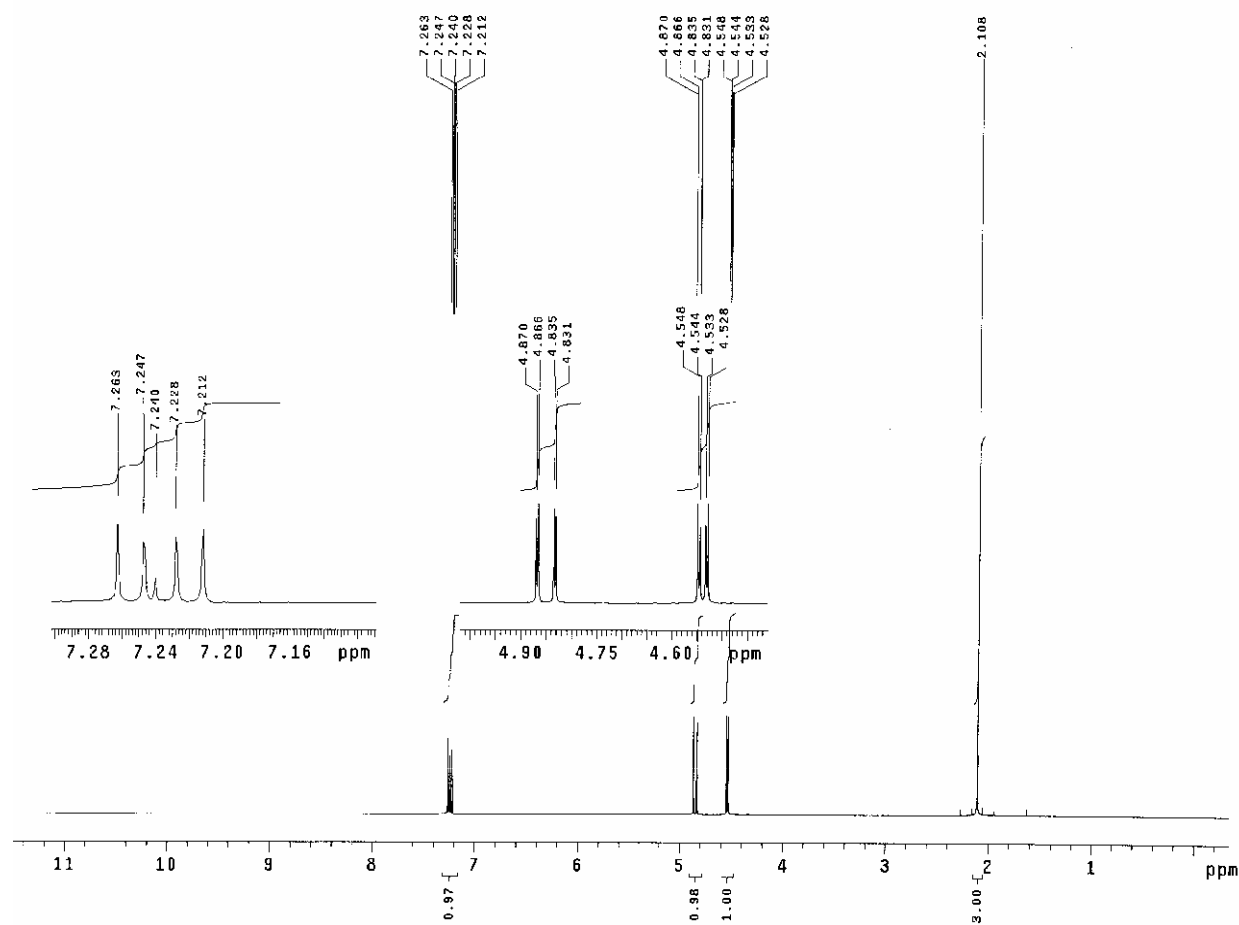
Задача 17. Спектроскопия и химия полимеров

Ежегодно в мире производятся миллионы тонн различных полимеров. Синтетические органические полимеры находят множество применений – от производства тканей и чипов до создания искусственных сердечных клапанов. Полимеры используются как пластмассы, адгезивы, технологические материалы, биоразлагаемые пластики, краски. Поливиниловый спирт (**PVA**) – важный пример водорастворимого полимера. Один из путей синтеза PVA приведен на схеме 1.

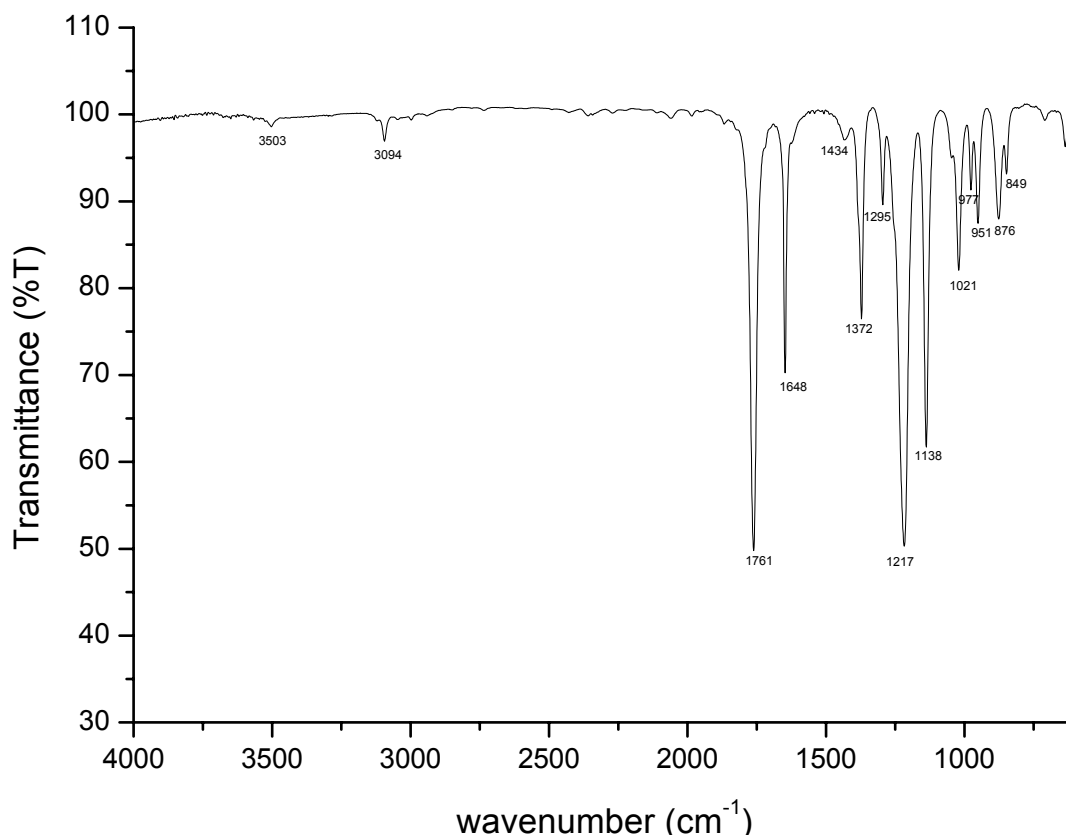
Схема 1



Полимер В – главный компонент жевательной резинки. По данным элементного анализа, массовые доли элементов в А составляют: С 56%, Н 7%, О 37%. Количественный элементный анализ показывает, что состав В практически совпадает с составом А. Получены следующие ИК и ^1H ЯМР спектры мономера А.



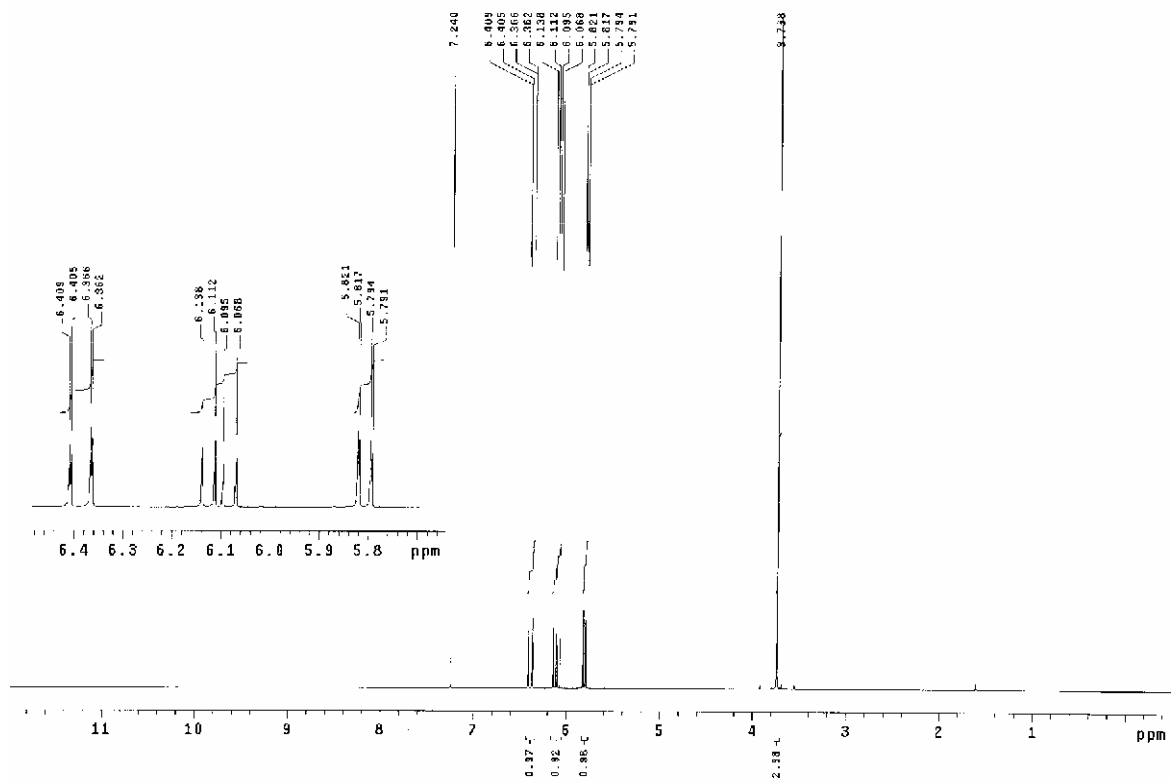
^1H ЯМР спектр мономера А



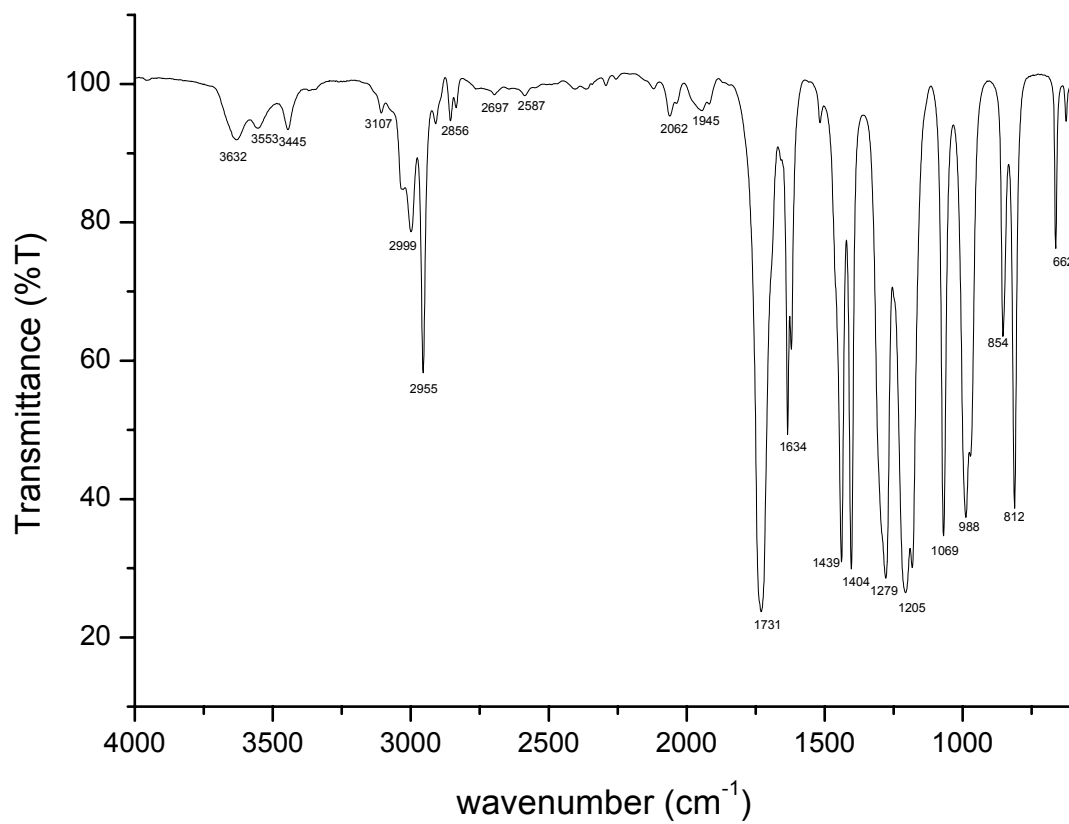
ИК спектр мономера **A**

wavenumber – волновое число (cm⁻¹), transmittance – пропускание(%).

- 17.1 Приведите молекулярную формулу **A**.
- 17.2 Присутствием какой функциональной группы обусловлено наличие в ИК спектре полосы поглощения при 1761 cm⁻¹?
- 17.3 Изобразите структурную формулу **A**.
- 17.4 Изобразите фрагмент формулы полимера **B**. Покажите минимум три повторяющихся элементарных звена.
- 17.5 Предложите способ получения поливинилового спирта из полимера **B**.
- 17.6 Сколько пар энантиомеров получается из полимера **B** с молекулярной массой 8600, если на концах макромолекулы находятся атомы водорода и массой концевых групп можно пренебречь?
- 17.7 Соединение **C**, изомер **A**, – важный мономер для синтеза полимеров. На основании его ¹H ЯМР и ИК спектров предложите структурную формулу **C**.

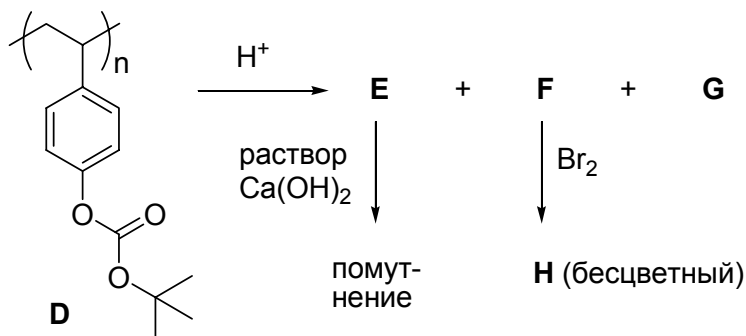


¹H ЯМР спектр мономера С



ИК спектр мономера С

Полимер **D** неустойчив к действию кислот. При действии кислоты на **D** выделяются газы **E** и **F** и образуется новый полимер **G**. При пропускании газа **E** через водный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ наблюдается помутнение, а газ **F**, реагируя с бромом, образует бесцветный раствор вещества **H**.



17.8 Изобразите структурные формулы веществ **E**, **F**, **G** и **H**.

Смесь полимера **D** со светочувствительным генератором кислоты (PAG) используют для получения фотоматериала. Смесь помещают на подложку и подвергают действию света. При этом PAG разлагается с выделением катионов водорода, катализирующих химическую реакцию в полимерной матрице. Иногда для ускорения реакции образец после выдерживания на свету прогревают. Если свет проходит через объект с отверстиями (рис. 1), на полимерной матрице создается скрытое изображение объекта. После прогревания и вымывания кислотных веществ водным основным проявителем наблюдают узор на подложке (**I**).

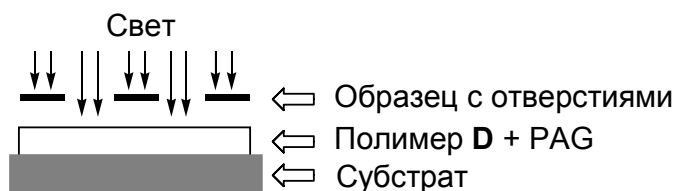


Рисунок 1

17.9 Какой из приводимых ниже рисунков правильнее всего изображает узор на поверхности подложки (**I**)?

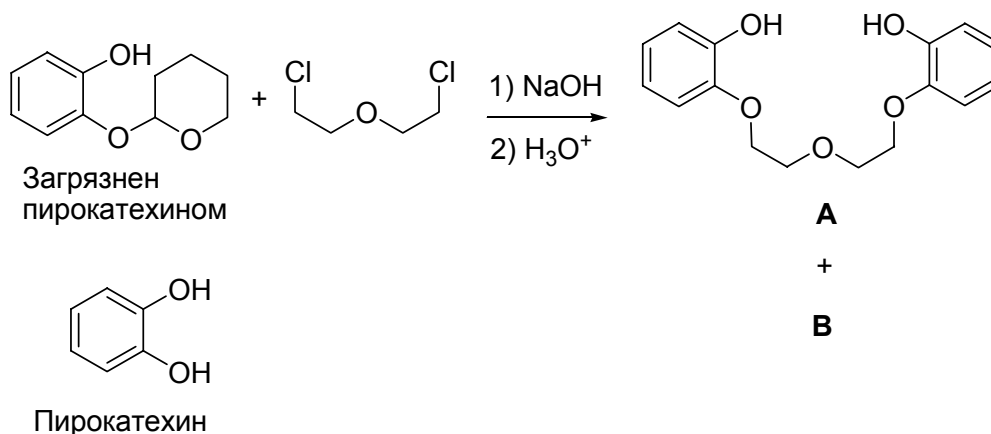


Темные области показывают покрытие подложки полимером, строение которого отличается от строения исходного полимера

Задача 18. Краун-эфиры и молекулярное распознавание

Краун-эфиры открыл Ч. Педерсен в 1967 г. За вклад в супрамолекулярную химию он вместе с Жаном-Мари Леном и Дональдом Крэмом был отмечен Нобелевской премией 1987 года.

На рисунке ниже изображена схема синтеза линейного диола **A**. Вследствие загрязнения исходного реагента пирокатехином продукт синтеза содержит примесь **B**.



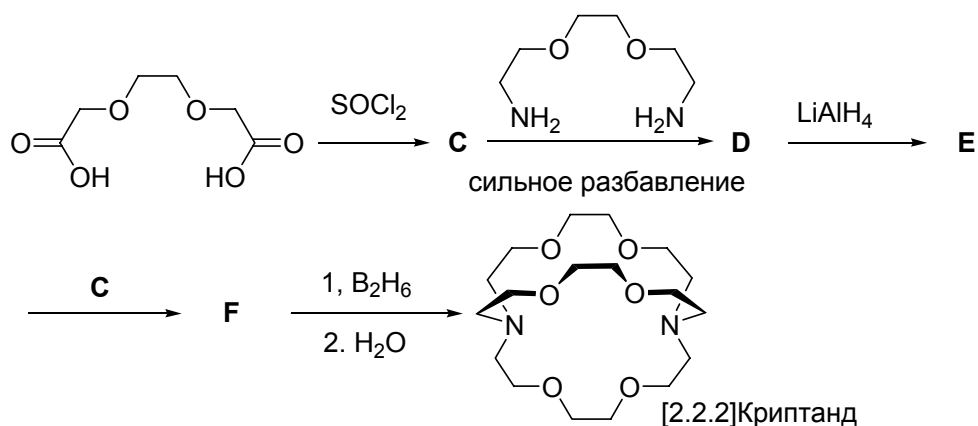
Молекулярная масса **B** равна 360.1, массовые доли элементов составляют: С 66.5%, Н 6.7%, О 26.6%. В спектре ¹Н ЯМР вещества **B** присутствуют четыре типа сигналов протонов. Два из них наблюдаются при δ 7.0-7.5, а два другие – при δ 3.7-4.2. Интегральные интенсивности этих четырех сигналов относятся как 1:1:2:2. Соединение **B** сильно связывает ионы калия. Замечательной иллюстрацией связывающей способности **B** служит его использование для растворения КМnО₄ в бензоле (раствор приобретает фиолетовую окраску).

18.1 Изобразите структурную формулу **B**.

18.2 Какова главная функция H₃O⁺ в приведенной выше реакции? Укажите правильное утверждение.

- (а) Активировать ClCH₂CH₂OCH₂CH₂Cl.
- (б) Нейтрализовать NaOH.
- (в) Удалять тетрагидропирановую группу.
- (г) Действовать в качестве буфера, регулирующего рН раствора.

Ниже приведена схема синтеза [2.2.2]криптанда:



18.3 Изобразите структурные формулы веществ С – F.

18.4 Почему для синтеза D из C требуется сильное разбавление раствора? Выберите правильное утверждение.

- (а) Реакция между C и диамином сильно экзотермическая, а разбавление позволяет рассеивать выделяющееся тепло.
- (б) Сильное разбавление необходимо для того, чтобы предотвратить образование олигомеров или полимеров.
- (в) Достигающееся в условиях сильного разбавления тепловое равновесие способствует повышению выхода продукта D.
- (г) Исходный реагент плохо растворим.

Сродство катиона металла к краун-эфиру зависит от нескольких факторов, таких, как соответствие размеров катиона и полости краун-эфира, число донорных атомов в молекуле краун-эфира. В табл. 1 приведены данные о радиусах катионов различных щелочных металлов и диаметрах полостей некоторых краун-эфиров.

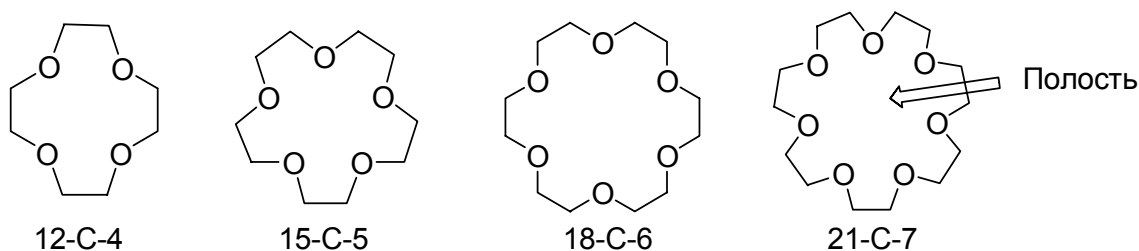


Таблица 1. Радиусы катионов щелочных металлов и диаметры полостей краун-эфиров.

Катион (радиус, пм)	Полость краун-эфира (диаметр, пм)
Li ⁺ (68)	12-C-4 (120-150)
Na ⁺ (98)	15-C-5 (170-220)
K ⁺ (133)	18-C-6 (260-320)
Cs ⁺ (165)	21-C-7 (340-430)

18.5 На основе приведенных в табл. 1 данных поставьте в соответствие экспериментальные кривые I – III (рис. 1) краун-эфирам G – I.

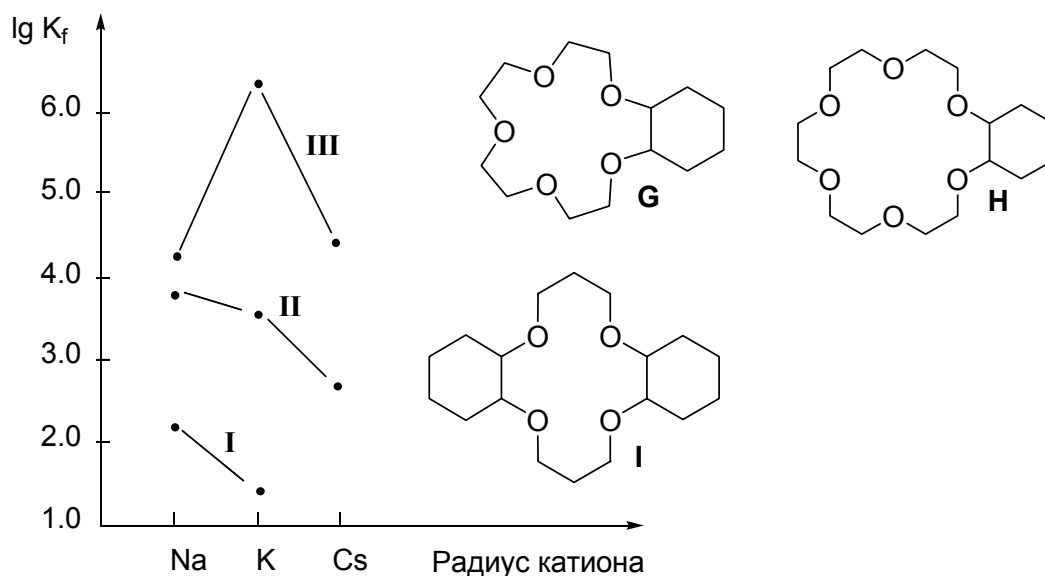
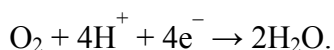


Рисунок 1. Комплексообразование краун-эфиров с катионами в метаноле

Задача 19. Ферментативный катализ

Оксидаза катализирует в биологических системах реакцию



Эта реакция играет ключевую роль в процессах дыхания. Электроны поступают от цитохрома *c* (cyt *c*) – комплекса, в котором центральным атомом является ион железа. Уравнение полуреакции:



При 550 нм молярные коэффициенты поглощения $\text{Fe}^{\text{II}}\text{cyt } c$ и $\text{Fe}^{\text{III}}\text{cyt } c$ равны 27.7 и 9.2 $\text{мМ}\cdot\text{см}^{-1}$ соответственно.

Приготовили 5 мл раствора с концентрацией оксидазы 2.7×10^{-9} М и достаточными количествами cyt *c* и кислорода. Скорость, с которой снижалось светопоглощение (*A*) cyt *c* при 550 нм, равнялась 0.1 *A*/с.

- 19.1 Сколько молей cyt *c* окислялось каждую секунду?
- 19.2 Сколько молей кислорода расходовалось каждую секунду?
- 19.3 Чему равно число оборотов оксидазы? (Число оборотов – число молекул продукта, производимых одной молекулой катализатора за секунду).

Задача 20. Работа в термодинамике

Идеальный газ объем 10 л при 0°C и 10 атм расширяется до конечного давления 1 атм при следующих условиях:

20.1 изотермически и обратимо

20.2 адиабатически и обратимо

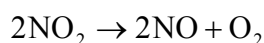
20.3 адиабатически необратимо: давление внезапно падает до 1 атм, после чего газ расширяется адиабатически при постоянном давлении.

Для каждого случая рассчитайте конечный объем и работу, производимую газом.

Мольная изохорная теплоемкость идеального газа: $\bar{C}_V = \frac{3}{2}R$.

Задача 21. Кинетика химических реакций в атмосфере

Реакция



играет заметную роль в химии атмосферы, загрязненной промышленными примесями.

21.1 Проинтегрировав кинетическое уравнение, найдите зависимость от времени общего давления в реакционном сосуде, если вначале в нем присутствовал только NO_2 .

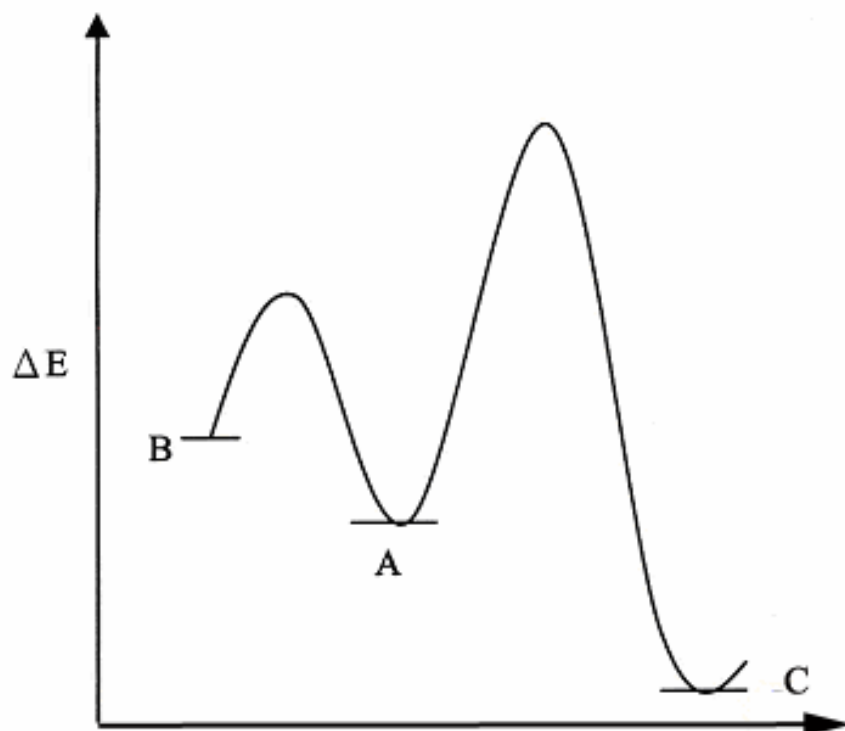
21.2 При начальном давлении NO_2 , равном 600 Торр, в сосуде объемом 2 л и температуре 600 °C реакция завершается на 50% за 3 мин. Рассчитайте константу скорости.

Задача 22. Кинетика и термодинамика

Понятие термодинамического и кинетического контроля часто используется в органическом синтезе для направления процесса по заданному пути, например, в реакциях сульфирования, Дильса-Альдера, изомеризации и присоединения. Меняя условия проведения реакции, удастся получить селективно любой из двух конкурирующих продуктов. Процессы такого рода обычно представляют в виде кинетической схемы, содержащей параллельные реакции. Рассмотрим, например, процесс параллельной изомеризации **A** в **B** и **C**:



Энергетический профиль реакции представлен на рисунке:

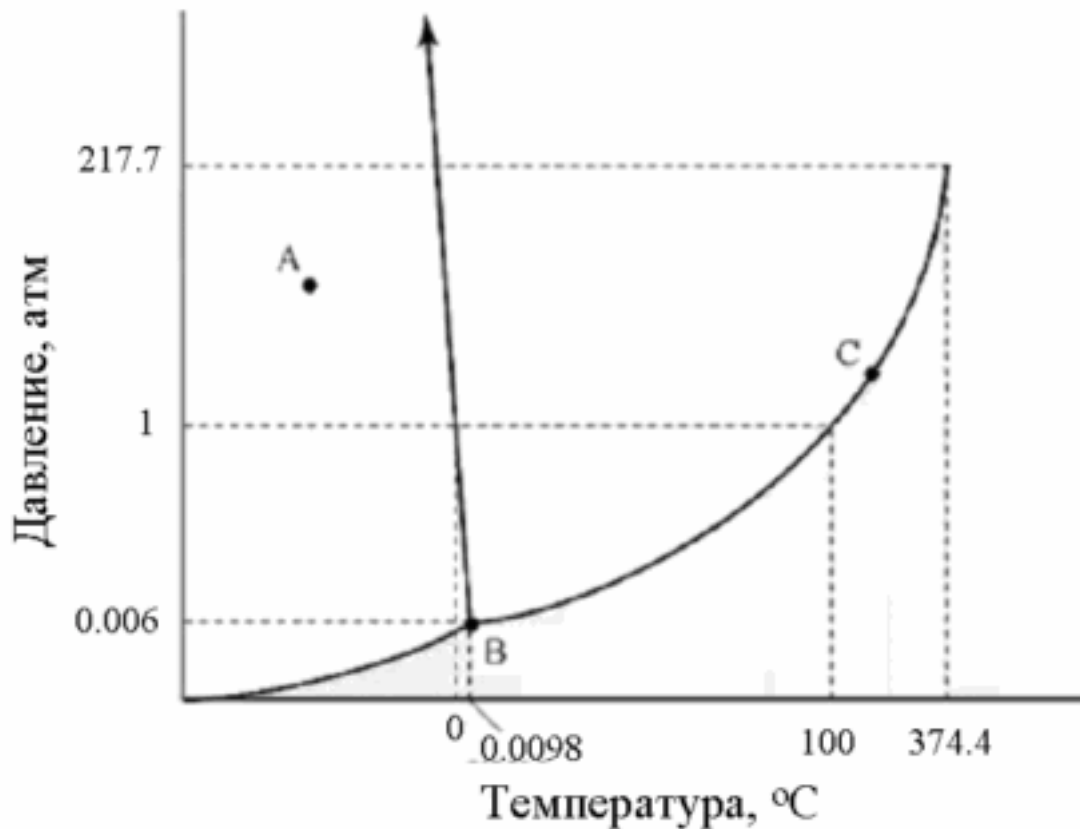


- 22.1 Даны константы скорости: $k_1 = 1$, $k_{-1} = 0.01$, $k_2 = 0.1$ и $k_{-2} = 0.0005 \text{ мин}^{-1}$. Оцените отношение продуктов **B** / **C** через 4 минуты после начала реакции.
- 22.2 При тех же константах оцените отношение продуктов **B** / **C** через 4 суток после начала реакции.
- 22.3 Вещество **B** называют кинетически контролируемым продуктом, а **C** – термодинамически контролируемым. Какая из реакций будет преобладать при повышении температуры?

Задача 23. Фазовая диаграмма

Фазовая диаграмма – удобный способ представления равновесных фазовых состояний вещества при различных температурах и давлениях. Ниже приведена фазовая диаграмма воды. Используя ее, ответьте на вопросы.

- 23.1 Какие фазы соответствуют точкам А, В и С?
- 23.2 Почему лед не тонет в жидкой воде?
- 23.3 При замерзании вода расширяется. Объясните этот факт, используя уравнение Клапейрона $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$, где ΔH и ΔV обозначают изменение энтальпии и объема при фазовом переходе, соответственно.



- 23.4 Стекланный сосуд, частично заполненный водой, соединен с вакуумным насосом. Какие изменения будут происходить в сосуде при включенном насосе?
- 23.5 Человек катается на коньках по льду, находящемуся при давлении 1 атм и температуре 0 °С. Какие изменения будут происходить на льду под коньком, если считать, что лед выдерживает вес человека?

Задача 24. Дисперсия в квантовой механике одномерных систем

Неопределенность в измерении физических величин выражается стандартным отклонением (дисперсией) σ , которое определяют следующим образом:

$$\sigma = \sqrt{\langle G^2 \rangle - \langle G \rangle^2},$$

где G – измеряемая физическая величина; $\langle G \rangle$ – ее среднее значение; $\langle G^2 \rangle$ – среднее значение G^2 . Значения $\langle G \rangle$ и $\langle G^2 \rangle$ находят путем усреднения соответствующих величин по распределению вероятностей значений G . Процедуру усреднения используют как в классической, так и в квантовой теории. Ниже рассмотрены два примера расчета стандартного отклонения: один – для скорости движения молекул в газовой фазе, другой – для одномерного движения квантовой частицы.

- 24.1** Распределение молекул по скоростям в газовой фазе при постоянной температуре описывается максвелл-большцмановской функцией:

$$F(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{-Mv^2}{2RT} \right),$$

где v – скорость молекулы, M – молярная масса, T – абсолютная температура, R – универсальная газовая постоянная. Рассчитайте среднюю скорость $\langle v \rangle$ и дисперсию σ_v распределения по скоростям для молекул O_2 при 300 К.

- 24.2** Пусть частица, движущаяся вдоль координаты x , описывается нормированной волновой функцией:

$$\varphi = [(1/\sqrt{2\pi}) \exp(-x^2/2)]^{1/2}; \quad -\infty \leq x \leq \infty.$$

Рассчитайте среднюю координату $\langle x \rangle$ и дисперсию σ_x распределения по координате частицы.

- 24.3** В квантовой механике импульсу при одномерном движении соответствует оператор $p = -\frac{ih}{2\pi} \frac{d}{dx}$, где h – постоянная Планка. Рассчитайте средний импульс $\langle p \rangle$ и дисперсию σ_p для частицы с волновой функцией из предыдущего пункта.

- 24.4** Рассчитайте произведение неопределенностей координаты и импульса $\sigma_x \sigma_p$ для описанной выше квантовой частицы.

Табличные интегралы:

$$\int_0^\infty x^{2n} \exp(-ax^2) dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n-1)}{2^{n+1}} \left(\frac{\pi}{a^{2n+1}} \right)^{1/2}$$

$$\int_0^\infty x^{2n+1} \exp(-ax^2) dx = \frac{n!}{2a^{n+1}} \quad \text{где } n = 0, 1, 2, 3 \dots$$

Задача 25. Квантовая механика частицы в двумерном ящике

Для описания π -электронов гема в молекуле гемоглобина можно использовать модель свободных электронов, движущихся в двумерном квадратном ящике. Энергия электрона в такой модели может принимать следующие значения:

$$E_{n_x, n_y} = \frac{h^2}{8m_e L^2} (n_x^2 + n_y^2), \quad n_x, n_y = 1, 2, 3, \dots$$

где $h = 6.63 \times 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка; n_x и n_y – главные квантовые числа; $m_e = 9.11 \times 10^{-31}$ кг – масса электрона; L – ширина ящика.

- 25.1 Изобразите диаграмму первых 17-ти энергетических уровней.
- 25.2 Считая, что молекула содержит 26 π -электронов, определите, сколько электронов будет находиться на высших заполненных орбиталях в основном электронном состоянии.
- 25.3 Применив правило Хунда, определите, является ли данная система парамагнитной.
- 25.4 Свет поглощается молекулой, если его длина волны удовлетворяет соотношению: $h\nu = \Delta E$. Найдите наибольшую длину волны света (в нм), который может привести к электронному возбуждению системы, если ширина ящика L составляет 1 нм. Скорость света $c = 3.00 \times 10^8$ м/с.

Задача 26. Спектральный анализатор

На рис. 1 изображена схема лазера на красителе с распределенной обратной связью (DFDL – distributed feedback dye laser). Лазер состоит из генератора и усилителя.

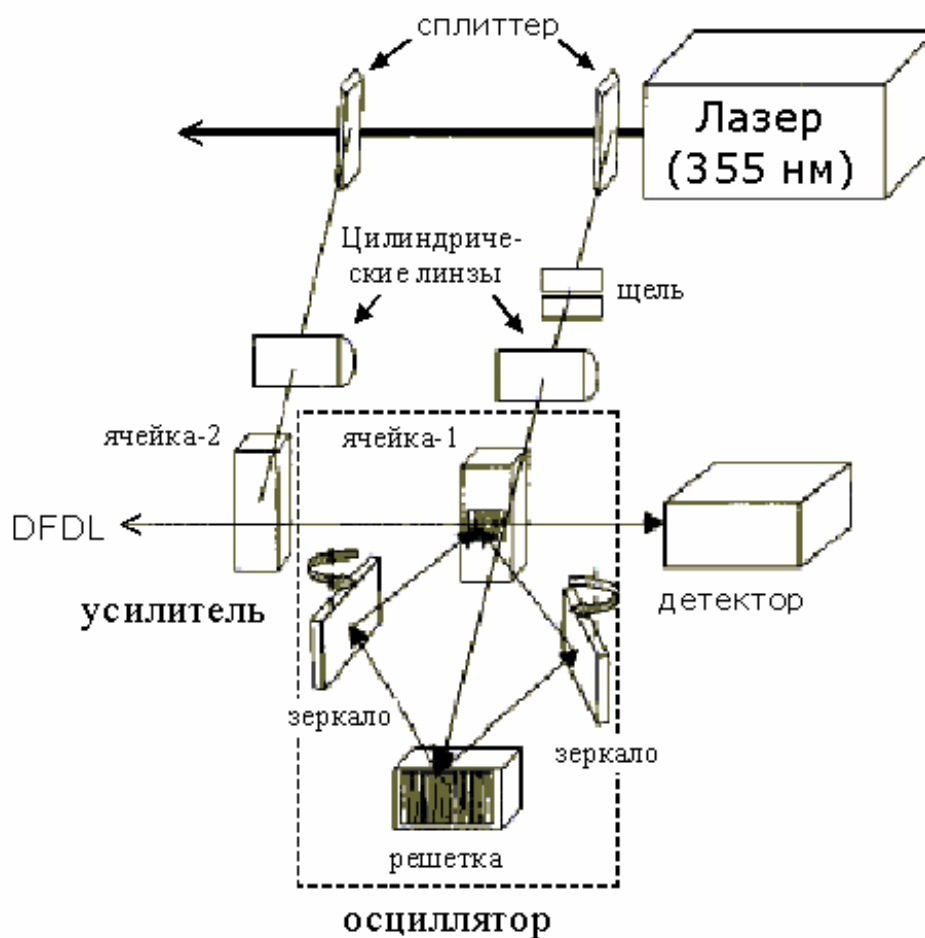


Рис. 1. Блок-схема лазера на красителе с распределенной обратной связью.

В состав генератора входит кварцевая кювета (ячейка-1), снабженная устройством для накачки красителя. Подробная схема действия генератора приведена на рис. 2.

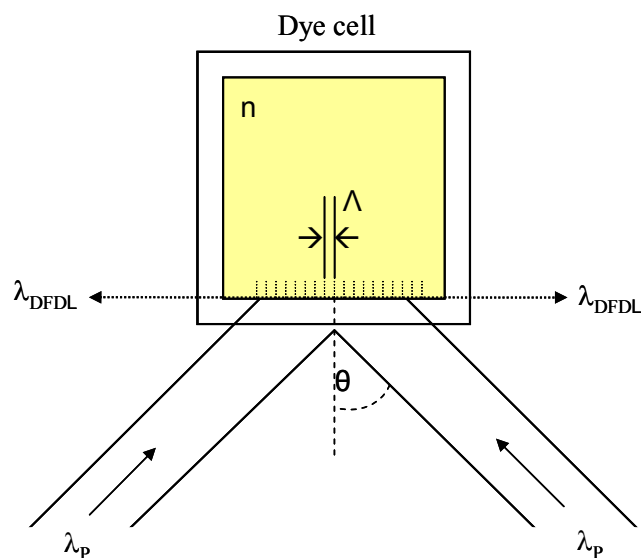


Рис. 2. Схема действия генератора DFDL.

Два лазерных пучка ($\lambda_p = 355.00$ нм) отражаются двумя вращающимися диэлектрическими зеркалами и затем фокусируются на растворе красителя. При этом возникает интерференционная картина, расстояние между линиями в которой позволяет определить длину волны лазерного излучения λ_{DFDL} . Для расчета длины волны используют формулы:

$$\lambda_{DFDL} = 2n\Lambda$$

$$\Lambda = \lambda_p / 2 \sin \theta$$

где n – показатель преломления среды, Λ – расстояние между линиями, θ – угол падения излучения накачки (рис. 2). Лазерное излучение выходит из ячейки в две противоположные стороны: с одной стороны длина волны DFDL измеряется с помощью детектора, с другой – мощность лазера DFDL увеличивается посредством усилителя (ячейка-2).

26.1 Чему равна длина волны DFDL, если угол θ составляет 60.00° , а показатель преломления среды равен 1.40?

- (а) 374 нм
- (б) 474 нм
- (в) 574 нм
- (г) 674 нм
- (д) 774 нм

Задача 27. Времяпролетный масс-спектрометр

Разделение ионов в масс-спектрометре осуществляют различными способами, например с помощью магнитных и электрических полей, а также радиочастотного излучения. Времяпролетный (TOF = time-of-flight) масс-спектрометр, представляющий собой простейший тип данных устройств, обладает очень высокой чувствительностью. Он позволяет измерять большие массы, если его дополнительно оборудовать устройствами для матричной лазерной десорбции / ионизации (MALDI – matrix-assisted laser desorption / ionization) и электрораспыления (ESI – electrospray ionization) для испарения и ионизации макромолекул – белков, ДНК, полимеров. В настоящее время возможно десорбировать и анализировать ионы с молекулярной массой до миллиона атомных единиц ($1 \text{ а.е.м.} = 1.6605 \times 10^{-27} \text{ кг}$). Обычно исследуемые ионы генерируются путем ионизации в зоне источника, после чего высоковольтный потенциал ускоряет их и переводит из зоны источника в зону свободного "дрейфа". Главный принцип действия TOF состоит в том, что ионы с одинаковой кинетической энергией будут двигаться с разными скоростями, зависящими от отношения массы к заряду, m / z . Это следует из классического выражения для кинетической энергии:

$$KE = \frac{1}{2} m v^2$$

Отсюда можно выразить скорость через кинетическую энергию и массу:

$$v = (2KE / m)^{1/2}$$

Если расстояние от точки образования иона до детектора равно L , то время пролета иона t составит (временем перехода из зоны источника пренебрегаем):

$$t = L / v = L / (2KE / m)^{1/2}$$

В современных времяпролетных масс-спектрометрах ионы ускоряют до энергий в килоэлектронвольты (кэВ). При таких энергиях времена пролета составляют от десятков до сотен микросекунд (μs) (в зависимости от расстояния). Кинетическая энергия иона, ускоряемая потенциалом V , равна:

$$KE = zeV,$$

где z – заряд иона (в единицах элементарного заряда), e – элементарный заряд ($1.6022 \times 10^{-19} \text{ Кл}$).

27.1 Протонированный цитохром имеет среднюю молекулярную массу 12361 а.е.м. Какова будет скорость иона цитохрома (MH^+), если потенциал равен 20000 В?

(а) 18000 м/с

(б) 28000 м/с

(в) 38000 м/с

(г) 48000 м/с

(д) 58000 м/с

27.2 Если детектор располагается на расстоянии 1.00 м от точки образования иона, то время пролета иона составит приблизительно:

(а) 40 мс

(б) 50 мс

(в) 60 мс

(г) 70 мс

(д) 80 мс

Практические задачи

Правила техники безопасности

В лаборатории невозможно полностью избежать работы с вредными материалами. Химик должен уметь обращаться с ними. Организаторы олимпиады ожидают от участников знания основных правил техники безопасности. Например, школьники должны знать, что есть, пить, курить в лаборатории или пробовать вещества на вкус **строго запрещается**.

Помимо общих правил техники безопасности, участники должны во время олимпиады соблюдать особые правила, перечисленные ниже. По всем вопросам, связанным с обеспечением безопасной работы, студенты должны незамедлительно обращаться к инструктору.

Правила индивидуальной защиты

1. На протяжении всего времени нахождения в лаборатории школьники, в том числе носящие контактные линзы, не имеют права снимать защитные очки. Очки предоставляются организаторами олимпиады.
2. На протяжении всего времени нахождения в лаборатории школьники должны носить лабораторный халат. Халат надо взять с собой на олимпиаду.
3. Работать в лаборатории в шортах запрещается. Допускается ношение только закрытой обуви. Длинные волосы надлежит собрать и перевязать.
4. Строго запрещено тянуть жидкость в пипетку ртом. Каждый школьник получит специальную грушу или устройство для переноса жидкости в пипетку.

Правила обращения с веществами и материалами

1. Во время олимпиады правила обращения с вредными материалами будут включены в описание методик эксперимента. Все потенциально опасные вещества и материалы будут помечены общепринятыми символами. Школьник несет персональную ответственность за знание этих символов и понимание их смысла.
2. Запрещается без разбора сливать отходы и использованные реактивы в раковину. Правила обращения с отходами будут указаны организаторами олимпиады.

Рекомендации по технике безопасности для организаторов олимпиады

1. Во время экспериментального тура лаборатории должны быть обеспечены средствами первой помощи.
2. Школьники должны быть проинформированы о методах обращения с опасными

веществами и материалами.

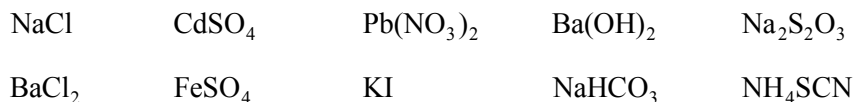
- a) Правила обращения с каждым из опасных веществ должны быть указаны в описаниях лабораторных работ.
 - б) Все бутылки (контейнеры) с вредными веществами должны быть помечены общепринятыми символами.
3. Школьники должны получить письменные инструкции по обращению со сливами и отходами.
 4. Лабораторные задания следует составлять так, чтобы расходовалось минимальное количество реагентов.
 5. Лабораторное оборудование и места для работы следует готовить для олимпиады с учетом следующих положений.
 - a) У каждого школьника должно быть достаточно места для работы. Следует также обеспечить безопасное расстояние между работающими школьниками.
 - б) Лаборатории должны хорошо вентилироваться.
 - в) В каждой лаборатории должно быть минимум два запасных выхода.
 - г) В лабораториях под руками должны быть огнетушители.
 - д) Электрическое оборудование должно быть безопасным и располагаться в соответствующем месте.
 - е) Должны быть средства ликвидации протечек.
 6. Один инструктор обеспечивает работу четырех участников олимпиады.
 7. Организаторы олимпиады обязаны обеспечить выполнение международных правил обращения с токсичными, опасными или канцерогенными веществами.

Обозначения опасности веществ и материалов

1. Взрывчатые вещества (E)
2. Вещества, вызывающие возгорание, окислители (O)
3. Легко возгораемые и горючие вещества (F +, F)
4. Токсичные вещества (T +, T, X_n)
5. Едкие и раздражающие вещества (C, X_i)

Задача 28. Идентификация неизвестных твердых веществ

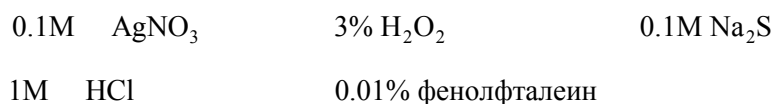
На вашем столе имеется 12 неизвестных твердых образцов в склянках, подписанных от А01 до А12. Каждая из склянок содержит примерно 100 мг кристаллического порошка одного из веществ:



Примечания:

- (1) Среди образцов имеются два повторяющихся вещества.
- (2) Гидратная вода в формулах веществ не указана.

На вашем столе имеется 14 пустых капельниц, 12 чистых пробирок, 12 палочек для перемешивания и 5 капельниц, содержащих следующие реагенты:



Методика.

1. Используя пластиковые палочки, перенесите примерно по 20 мг каждого из неизвестных образцов в отдельный пустой сосуд, добавьте примерно 1 мл дистиллированной воды и подпишите сосуд.
2. Используя выданные 5 реагентов и взаимные реакции между растворами неизвестных образцов, определите, в каком из сосудов какое вещество содержится.

Примечания:

- (1) Это практическое задание представляет собой один из видов капельного теста. Вы можете проводить его на имеющейся у вас пластине или листе белой бумаги.
- (2) Прежде чем записывать в бланк ответов конечный результат, убедитесь в его правильности.

Лист ответов 28

<u>Соединение</u>	<u>Код</u>	<u>Соединение</u>	<u>Код</u>	<u>Соединение</u>	<u>Код</u>
KI	_____	BaCl ₂	_____	Na ₂ S ₂ O ₃	_____
NaCl	_____	FeSO ₄	_____	NH ₄ SCN	_____
Pb(NO ₃) ₂	_____	CdSO ₄	_____	NaHCO ₃	_____
Ba(OH) ₂	_____				

Задача 29. Идентификация неизвестных растворов (I) – капельный тест без электролиза

- 1 Данную задачу лучше всего выполнять с помощью капельного теста.
- 2 В пластиковом пакете имеется 12 неизвестных образцов в капельницах объемом 1 мл, помеченных от X01 до X12. Каждый образец в капельнице содержит 0.1 М водный раствор индивидуального соединения. Перечень соединений приведен в листе ответов. В вашем распоряжении имеются капельница с фенолфталеином, две пустых капельницы, поддон, две пластиковые палочки, промывалка с дистиллированной водой и бумажные салфетки.
- 3 Используя выданные материалы и реакции между неизвестными растворами, установите состав каждого из неизвестных образцов и запишите ответ (код образца) в лист ответов.

Примечания:

- (1) Состав трех образцов повторяется.
- (2) Объем каждого из образцов составляет примерно 0.6 мл. Дополнительные количества не выдаются.
- (3) Каждый правильный ответ оценивается в 8 баллов, за каждый неправильный ответ снимается по 2 балла.

Лист ответов 29

<u>Вещество</u>	<u>Код</u>	<u>Вещество</u>	<u>Код</u>	<u>Вещество</u>	<u>Код</u>
NaCl	_____	AgNO ₃	_____	KI	_____
HCl	_____	Pb(NO ₃) ₂	_____	BaCl ₂	_____
H ₂ SO ₄	_____	Na ₂ CO ₃	_____	NaOH	_____

Вопросы:

29.1 Как обнаружить образец с H₂SO₄?

29.2 Как подтвердить, что образец содержит раствор H₂SO₄?

Задача 30. Идентификация неизвестных растворов (II) – капельный тест с применением электролиза

Реактивы и оборудование

Кислотно-основной

индикатор	1	Прибор для электролиза	1
Бромтимоловый синий	1	Палочка для перемешивания	2
Дистиллированная вода	1	Бумажная салфетка	1
Неизвестные образцы	10		

(1) Имеется десять неизвестных образцов, возможный состав которых приведен в листе ответов.

(2) На рис.1 изображен простейший прибор для электролиза.

(3) Установите, какое из веществ содержится в каждом сосуде (коды от X01 до X10).

Примечания:

(1) Вещества, содержащиеся в образцах, приведены в листе ответов

(2) Каждый из образцов содержит только одно вещество.

(3) Концентрация неизвестных растворов примерно равна 0.1 моль/л.

(4) Запишите ваши ответы в лист ответов (коды веществ).

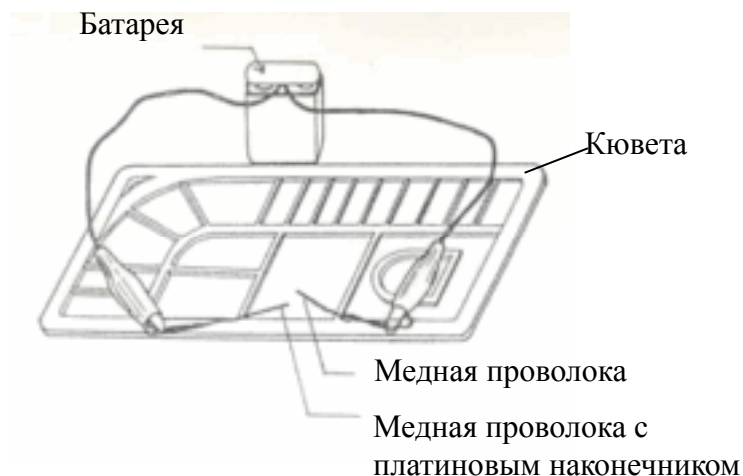


Рис 1. Простейший прибор для электролиза

Раствор фенолфталеина	Фильтровальная бумага	x 10
	Калька	x 10
	Ступка с пестиком	1 набор
Раствор метилового красного	Бюретка со штативом	x 2
	Ершик для бюреток	x 1
Раствор крахмала	Мерная колба 100 мл	x 1
	Шпатель	x 1
	Воронка	x 1
	Пипетка (20 мл) /Груша	1 набор
	Пипетка Пастера (капельница)	x 6
	Ершик	x 1

Методика.

Растворите витамин С в воде. Если необходимо, профильтруйте. Конечный объем раствора должен составить 100 мл.

Часть 1. Кислотно-основное титрование

- 1.1 Поместите 10 мл аликвоту раствора в колбу Эрленмейера. Добавьте подходящий индикатор и выполните титрование.
- 1.2 Повторите титрование три раза.

Часть 2. Окислительно-восстановительное титрование

- 2.1 Установите концентрацию выданного раствора иода с использованием стандартизованного раствора тиосульфата натрия.
 - 2.1.1 Отмерьте пипеткой аликвоту 20 мл раствора иода, перенесите в плоскодонную колбу и титруйте стандартизованным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. В качестве индикатора используйте крахмал.
 - 2.1.2 Повторите титрование три раза.
- 2.2 Определение количества аскорбиновой кислоты
 - 2.2.1 Отмерьте пипеткой аликвоту 10 мл раствора, приготовленного в первой части работы и перенесите в плоскодонную колбу. Добавьте несколько капель крахмала и титруйте раствором иода.
 - 2.2.2 Повторите титрование три раза.

Лист ответов 31

31.1 Кислотно-основное титрование

Первое титрование

раствор витамина С _____ мл; раствор NaOH _____ мл

Второе титрование

раствор витамина С _____ мл; раствор NaOH _____ мл

Третье титрование

раствор витамина С _____ мл; раствор NaOH _____ мл

31.2 Окислительно-восстановительное титрование

31.2.1 Определение концентрации раствора иода

Первое титрование

Раствор иода _____ мл; раствор Na₂S₂O₃ _____ мл

Второе титрование

Раствор иода _____ мл; раствор Na₂S₂O₃ _____ мл

Третье титрование

Раствор иода _____ мл; раствор Na₂S₂O₃ _____ мл

31.2.2 Определение аскорбиновой кислоты

Первое титрование

Раствор витамина С _____ мл; раствор иода _____ мл

Второе титрование

Раствор витамина С _____ мл; раствор иода _____ мл

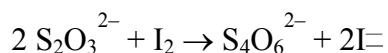
Третье титрование

Раствор витамина С _____ мл; раствор иода _____ мл

Вопросы:

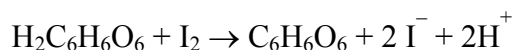
31.1 Рассчитайте массу аскорбиновой кислоты в целой таблетке витамина С, считая его одноосновной кислотой.

31.2 Реакция между I₂ и Na₂S₂O₃ протекает следующим образом:



Рассчитайте концентрацию раствора иода.

31.3 Реакция между аскорбиновой кислотой и I₂ протекает следующим образом:



Рассчитайте массу аскорбиновой кислоты в целой таблетке витамина С.

31.4 Сравните достоинства и недостатки двух методов титрования.

Задача 32. Определение константы равновесия

Константа равновесия – важная характеристика химической реакции. Она показывает направление реакции. Из константы равновесия можно рассчитать равновесные концентрации всех участников реакции. Для реакции вида $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ константа равновесия K_{eq} определяется выражением $([\text{C}]_{\text{eq}}^c [\text{D}]_{\text{eq}}^d) / ([\text{A}]_{\text{eq}}^a [\text{B}]_{\text{eq}}^b)$. Из этого выражения можно рассчитать константу равновесия, если известны равновесные концентрации всех участников реакции. Определив константу равновесия реакции, можно рассчитать равновесные концентрации всех ее участников при любых начальных условиях.

Целью эксперимента является определение константы равновесия реакции $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ с KSCN . Вам выданы по 20 мл 0.1 М раствора каждого из реагентов. Также вам выданы три пробирки с раствором продукта реакции. Каждая из них содержит раствор с известной концентрацией: 3.214×10^{-3} , 1.360×10^{-3} , 1.375×10^{-4} М для пробирок 1, 2 и 3 соответственно. Эти растворы необходимы как стандарт для колориметрии.

Вы должны поставить эксперимент и определить константу равновесия реакции между $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и KSCN , используя выданные вам реактивы. Результаты должны быть оформлены в виде таблицы (см. лист ответов).

Тщательно спланируйте эксперимент. По требованию могут быть выданы дополнительные количества реактивов, однако вы будете оштрафованы на пять баллов за использование каждого дополнительного реактива. Оценка работы будет основана на точности полученных результатов.

Кроме реактивов будет выдано следующее оборудование:

- | | |
|--------------------------------|------------|
| 1. Бумага | 3 листа |
| 2. Салфетки | 1 упаковка |
| 3. Этикетки | |
| 4. Пробирки (20 штук) и штатив | |
| 5. Груша | x 1 |
| 6. Пробки | x 4 |
| 7. Пипетка | x 4 |

8. Стекланные палочки x 2
9. Ершики для пробирок (1 большой, 1 маленький)
10. Промывалка x 1
11. Линейка (15 см) x 1
12. стакан 100 мл x 2
250 мл x 2
500 мл x 2
13. Мерный цилиндр 10 мл x 1
25 мл x 1
14. Мерная колба 25 мл x 2
15. Колба Эрленмейера 100 мл x 4
16. Бюретка 5 мл x 2
1 мл x 2

Лист ответов 32

Начальная концен- трация реагента		Равновесная концен- трация реагента		Концентрация продукта	Константа равно- весия реакции
Fe(NO ₃) ₃	KSCN	Fe(NO ₃) ₃	KSCN		
				По данным колориметрии	

Вопросы:

32.1 Напишите уравнение реакции.

32.2 Напишите выражение для константы равновесия этой реакции.

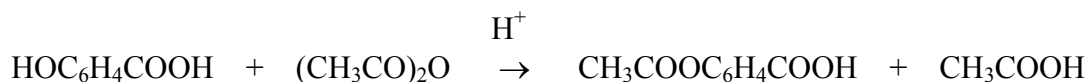
$$K_{\text{eq}} =$$

32.3 Чему равно значение K_{eq} , рассчитанное по вашим данным?

Задача 33. Синтез ацетилсалициловой кислоты (аспирина)

Ацилирование веществ, содержащих amino- или гидроксигруппу, чаще всего проводят с помощью ацетилхлорида или уксусного ангидрида. Реакцию катализируют такие вещества, как пиридин или серная кислота.

Аспирин может быть получен из салициловой кислоты и уксусного ангидрида. В этой реакции как катализатор часто используется серная кислота.



Методика.

В колбу Эрленмейера объемом 125 мл поместите 3.5 г салициловой кислоты, 3.5 мл уксусного ангидрида (плотность 1.08 г/мл) и пять капель концентрированной серной кислоты (смесь может разогреться). Нагревайте колбу в горячей воде и перемешивайте в течение пяти минут. За это время салициловая кислота полностью растворяется.

Выньте колбу из водяной бани и добавьте 15 мл ледяной воды. Охладите колбу и отфильтруйте осадок на вакуумном насосе.

Перенесите осадок в колбу Эрленмейера объемом 125 мл, добавьте 8 мл этанола. Нагревайте колбу на водяной бане до растворения осадка. Добавьте 20 мл горячей воды и нагревайте до тех пор, пока раствор не станет прозрачным. Выньте колбу из бани, накройте и охладите до комнатной температуры. Отфильтруйте игольчатые кристаллы на вакуумном насосе. Промойте кристаллы холодной водой и тщательно высушите.

Взвесьте полученный продукт и рассчитайте его выход в процентах от теоретического. Измерьте температуру плавления продукта.

Вопросы:

- 33.1 Зачем добавлять ледяную воду?
- 33.2 Зачем нужно промывать кристаллы водой?
- 33.3 Рассчитайте выход продукта в процентах от теоретического.
- 33.4 Какова температура плавления полученного вами аспирина?

Задача 34. Анализ таблеток аспирина

По ряду причин бытовые химические препараты часто “разбавлены” инертными веществами, называемыми наполнителями. В случае лекарственных веществ это обусловлено необходимостью поместить в таблетку приемлемых размеров заданное количество действующего вещества. Например, в аспирине ацетилсалициловая кислота смешана с

наполнителем. Целью вашего эксперимента является определение ацетилсалициловой кислоты в таблетках аспирина.

Ацетилсалициловую кислоту можно считать продуктом реакции уксусной (CH_3COOH) и салициловой ($\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$) кислот. Под действием раствора гидроксида натрия ацетилсалициловая кислота гидролизуется и образуются соли двух кислот.



Если взят избыток раствора NaOH , то количество ацетилсалициловой кислоты может быть определено с помощью обратного титрования раствором серной кислоты. Очевидно, что необходимо предотвратить реакцию между серной кислотой и основными анионами – ацетатом и салицилатом. Это достигается выбором подходящего индикатора – фенолового красного (интервал pH 6.8–8.4) или фенолфталеина (интервал pH 8.3 – 10.0).

Методика.

Аккуратно взвесьте необходимое (около 1.5 г) количество таблеток аспирина. Запишите число таблеток и их массу.

Поместите аспирин в 150 мл коническую колбу. Добавьте 25 мл аликвоту раствора NaOH и такой же объем воды. Медленно нагревайте в течение 10 минут, чтобы прошел гидролиз ацетилсалициловой кислоты. Охладите колбу под струей воды и аккуратно, без потерь, перенесите ее содержимое в 250 мл мерную колбу. Промойте колбу, в которой проходил гидролиз, водой и промывные воды прилейте в мерную колбу. Доведите раствор до метки.

Возьмите 25 мл аликвоту полученного раствора и перенесите в чистую коническую колбу.

Титруйте аликвоту 0.05 М раствором H_2SO_4 , используя в качестве индикатора феноловый красный или фенолфталеин. Запишите точную молярность серной кислоты и полученный титр. Повторяйте титрования до тех пор, пока не будут получены близкие значения титра. Рассчитайте средний титр.

Используя пипетку и мерную колбу, разбавьте 1 М NaOH до 0.1 М. Оттитруйте полученный раствор 0.05 М раствором серной кислоты, используя тот же индикатор, что и раньше.

Вопросы:

34.1 Зачем необходимо охлаждать реакционную смесь?

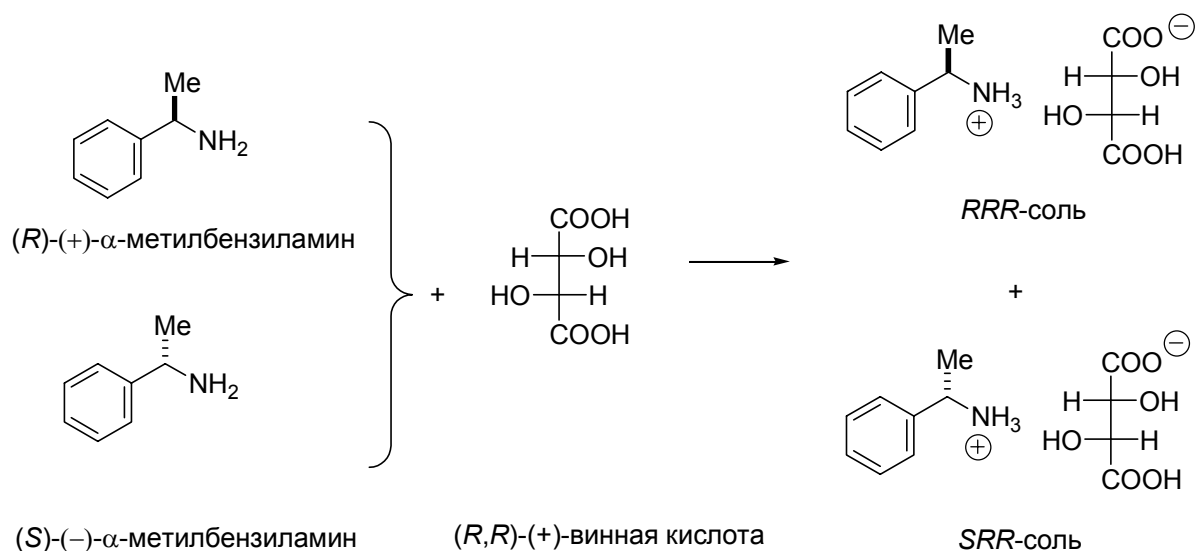
34.2 Зачем необходимо тщательно перемешивать?

- 34.3 Чем сперва нужно промыть пипетку?
- 34.4 Чем нужно промыть колбу?
- 34.5 Зачем было необходимо разбавить раствор NaOH?
- 34.6 Запишите титры кислоты и определите молярность неразбавленного раствора NaOH, не забывая записывать все промежуточные вычисления.
- 34.7 Определите общее число молей NaOH, добавленных к аспирину, и число молей NaOH, затраченное на гидролиз.
- 34.8 Рассчитайте число молей ацетилсалициловой кислоты, содержащейся в оттитрованном образце.
- 34.9 Рассчитайте массу ацетилсалициловой кислоты в одной таблетке аспирина. Сравните с данными на упаковке.
- 34.10 Проанализируйте собственную технику эксперимента. Перечислите в порядке убывания значимости источники погрешностей анализа.

Задача 35. Разделение (\pm)- α -метилбензиламинов и определение оптической чистоты

Традиционный метод разделения рацемической смеси на отдельные энантиомеры состоит в использовании оптически чистого природного вещества, которое реагирует с разделяемыми энантиомерами с образованием двух диастереомеров. Эти диастереомеры разделяют и расщепляют на очищенный энантиомер и разделяющий реагент. Оптическая чистота вещества определяется как отношение оптического вращения образца к оптическому вращению чистого энантиомера.

Рацемическая смесь α -метилбензиламина легко разделяется (R,R)-(+)-винной кислотой. Получающийся (R,R)-(+)-тарtrat (S)-(-)- α -метилбензиламмония, соль SRR, имеет гораздо меньшую растворимость, чем ее диастереомер, соль RRR = (R,R)-(+)-тарtrat (R)-(+)- α -метилбензиламмония. В то время как соль RRR остается в растворе, соль SRR выпадает в осадок. Осадок отфильтровывают, очищают и действием основания получают (S)-(-)- α -метилбензиламин.



Методика и вопросы:

В колбу Эрленмейера (250 мл) поместите $(R,R)\text{-}(+)\text{-винную}$ кислоту (7.8 г, 52.0 ммоль) и метанол (125 мл). Смесь нагревайте до начала кипения. Медленно добавляйте рацемическую смесь $\alpha\text{-метилбензиламина}$ (6.25 г, 51.6 ммоль) в течение пяти минут. (Осторожно: жидкость может вспениться и выплеснуться). Закройте колбу и оставьте на ночь (18 часов). Образование призматических кристаллов говорит о полном разделении энантиомеров, в то время как игольчатая форма кристаллов свидетельствует лишь о частичном разделении. При образовании игольчатых кристаллов нужно осторожно нагреть раствор и медленно охладить. Можно добавить затравку призматического кристалла для ускорения кристаллизации.

Отфильтруйте кристаллы на воронке Бюхнера и промойте небольшим количеством холодного метанола. Кристаллы перенесите в предварительно взвешенную колбу Эрленмейера (50 мл) и высушите их струей азота. Взвесьте продукт и рассчитайте его выход. Медленно прилейте в колбу воду (25 мл) и 50% раствор гидроксида натрия (4 мл). Три раза проэкстрагируйте хлористым метиленом (порции по 10 мл) с помощью делительной воронки. Объединенные органические фазы сушите безводным сульфатом натрия (1.0 г) в закрытой колбе в течение 10 минут. Декантируйте высушенный раствор в круглодонную колбу и отгоните растворитель на роторном испарителе. Полученный $\alpha\text{-метилбензиламин}$ взвесьте и рассчитайте его выход. Как можно реже оставляйте продукт на открытом воздухе. Поместите амин в поляриметр и измерьте угол вращения. По литературным данным, удельное вращение $(S)\text{-}(-)\text{-}\alpha\text{-метилбензиламина}$ составляет $[\alpha]_D^{23} = -40.3^\circ$ (чистый). Рассчитайте долю каждого энантиомера в вашем образце.

Константы и некоторые полезные формулы

Атомная единица массы	$1 \text{ а.е.м.} = 1.6605 \times 10^{-27} \text{ кг}$
Число Авогадро	$N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Постоянная Больцмана	$k = 1.38065 \times 10^{-23} \text{ Дж К}^{-1}$
Заряд электрона	$e = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ Кл}$
Постоянная Фарадея	$F = 9.6485 \times 10^4 \text{ Кл моль}^{-1}$
Масса электрона	$m_e = 9.11 \times 10^{-31} \text{ кг}$
Масса нейтрона	$m_n = 1.67492716 \times 10^{-27} \text{ кг}$
Масса протона	$m_p = 1.67262158 \times 10^{-27} \text{ кг}$
Постоянная Планка	$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ Дж с}$
Скорость света	$c = 3 \times 10^8 \text{ м с}^{-1}$
Уравнение Нернста ($T = 298 \text{ К}$)	$E = E^\circ - (0.0592 / n) \lg K$
Уравнение Клаузиуса-Клапейрона	$\ln P = -\Delta H_{\text{исп}} / RT + B$
Уравнение идеального газа	$PV = nRT$
Соотношение де Бройля	$\lambda = h / mv$
Энергия Гиббса	$G = H - TS$
Уравнение Аррениуса	$k = Ae^{-E_a/RT}$
Формула Планка	$E = hv$
Первый закон термодинамики	$\Delta U = q + w$
Работа	$w = -P\Delta V$
$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$	$\Delta G = -nFE$

$RT \text{ при } 298.15 \text{ К} = 2.4790 \text{ кДж моль}^{-1}$	
$\pi = 3.1415927$	
$1 \text{ А} = 10^{-10} \text{ м}$	$1 \text{ Вт} = 1 \text{ Дж с}^{-1}$
$1 \text{ Дж} = 1 \text{ кг м}^2 \text{ с}^{-2}$	$1 \text{ кал} = 4.184 \text{ Дж}$
$1 \text{ Па} = 1 \text{ кг м}^{-1} \text{ с}^{-2} = 1 \text{ Н м}^{-2}$	$1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$
$1 \text{ атм} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Па} = 760 \text{ мм ртутного столба (Торр)}$	
$1 \text{ эВ} / \text{молекула} = 96.4853 \text{ кДж моль}^{-1}$	