

40^{ая} Международная
Химическая Олим-
пиада

Тренировочные задачи

2008

Будапешт, Венгрия

Константы и формулы

Постоянная Авогадро:

$$N_A = 6.022 \cdot 10^{22} \text{ моль}^{-1}$$

Уравнение идеального газа:

$$pV = nRT$$

Универсальная газовая постоянная:

$$R = 8.314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Энергия Гиббса:

$$G = H - TS$$

Постоянная Фарадея:

$$F = 96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$$

Постоянная Планка:

$$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$$

Уравнение Нернста:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$$

Скорость света:

$$c = 3.000 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$$

Уравнение Аррениуса:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

Ноль градусов по Цельсию:

$$273.15 \text{ К}$$

Закон Ламберта-Бера:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon c l$$

В расчетах констант равновесия все концентрации приведены по отношению к стандартной концентрации 1 моль/дм³.

Периодическая таблица с относительными атомными массами

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc -	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -							

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

Темы повышенной сложности

Теоретическая часть

Соотношение между константой равновесия, энергией Гиббса и ЭДС;

Неорганическая электрохимия, окислительно-восстановительное титрование и окислительно-восстановительные равновесия;

Кинетическое уравнение для реакций первого порядка, период полураспада, уравнение Аррениуса, определение энергии активации, анализ умеренно сложных механизмов реакции;

Структуры твердых тел;

Стереоселективные реакции (диастереоселективные, энантиоселективные), оптическая чистота;

Моносахариды, равновесие между линейной и циклическими формами, пиранозы и фуранозы, проекции Хеуорса и формулы конформеров, гликозиды;

Экспериментальная часть

Современный неорганический качественный анализ;

Основные методики синтеза: фильтрование, высушивание осадков, тонкослойная хроматография;

Теоретические задачи

Задачи 1-17: перевод В.В. Еремин

Задача 1

На Бейкер-стрит 221 при реконструкции были найдены неизвестные ранее записи доктора Ватсона о приключениях Шерлока Холмса. К сожалению, они оказались неполными. Вот их содержание:

.... смог запрыгнуть в кэб и поехать на Бейкер-стрит, боясь, что опоздаю и не смогу помочь в *разгадке* небольшой тайны. Шерлок Холмс был один, но уже почти засыпал. Его длинная тонкая фигура покоилась в огромном кресле. Внушительный ряд колб и пробирок с острым запахом соляной кислоты подсказал мне, что Холмс провел день за химическими исследованиями, которые были ему так дороги. Для меня было очевидно, что мой друг уже изучил тщательно запертую металлическую шкатулку, которую мы нашли в укрытии за раздвижной панелью в гостиной несчастного Браунинга.

'Никаких сомнений, что убийство совершено из-за этого предмета,' сказал Холмс. Убийцы обыскали весь дом, от подвала до чердака. Я бы тоже потерпел неудачу, если бы не встретил некоторое время назад Ирен Адлер'.

Мое внимание привлекла открытая шкатулка, стоявшая на камине. Она была пуста.

'Значительно лучше хранить ее содержимое в минеральном масле,' объяснил Холмс и показал мне бутылку. 'Это защитит его от воздуха, правда делает более горючим.'

Под желтоватой жидкостью в бутылке находилось несколько таблеток толщиной с палец.

'Это опасный яд?' спросил я.

'Ничуть, Ватсон. Вы когда-нибудь видели яд в таких толстых таблетках? Конечно, если вы их проглотите, это не прибавит вам здоровья, но суть не в этом. Теперь взгляните сюда.'

Он вынул одну из таблеток, тщательно осушил ее и бросил в чашку с водой. Вместо того, чтобы медленно раствориться или потонуть, таблетка начала бегать по поверхности воды со зловещим шипением, образуя пузырьки газа и превращаясь в дурно пахнущее вещество. Резкий запах газа заставил меня закашляться.

'Холмс, это убьет нас обоих,' закричал я.

'Вы должны были видеть реакцию с соляной кислотой. Во всяком случае, я же сказал вам, что это не особенно ядовито,' ответил Холмс, кашляя. Внезапно он чиркнул спичкой, и, как только поднес спичку к пузырькам, они загорелись самым красивым темно-красным пламенем, которое я когда-либо видел.

'Великолепно, не правда ли? Одна унция этого вещества при реакции с водой или соляной кислотой дает больше трех кубических футов газа. точнее, 3.068 кубических фута при 80.0 градусах и атмосферном давлении.'

'Вы это мерили?' вскричал я.

'Конечно, мерил,' ответил Холмс с нетерпеливым жестом. Он взял маленькую бутылку с надписью «фенол-фталеин» и добавил несколько капель из нее в чашку с водой, которая тут же окрасилась в малиновый цвет, немного напоминающий окраску пламени.

'Именно поэтому это вещество так ценно?'

'Не совсем,' пробормотал Холмс. 'Эти таблетки созданы Силами Зла, Уотсон, или я очень ошибаюсь. Убийство Браунинга в данном случае – это мелочь.'

Вне себя от страха, я взглянул на прозрачные, как будто сделанные из мрамора таблетки в бутылки.

'Я не совсем понимаю, Холмс.'

'Я провел точные измерения. Я растворил ровно одну унцию этого вещества в воде, затем выпарил ее. Я не смог полностью высушить оставшееся белое твердое вещество, поэтому я снова растворил его в воде и добавлял плавиковую кислоту до тех пор, пока не исчезла малиновая окраска фенолфталеина. Я снова выпарил воду и на этот раз легко высушил белый остаток. Он весил ровно три и одну восьмую унции. Три и одну восьмую. Понимаете, Ватсон?'



’Все еще нет,’ ответил я в некотором затруднении.

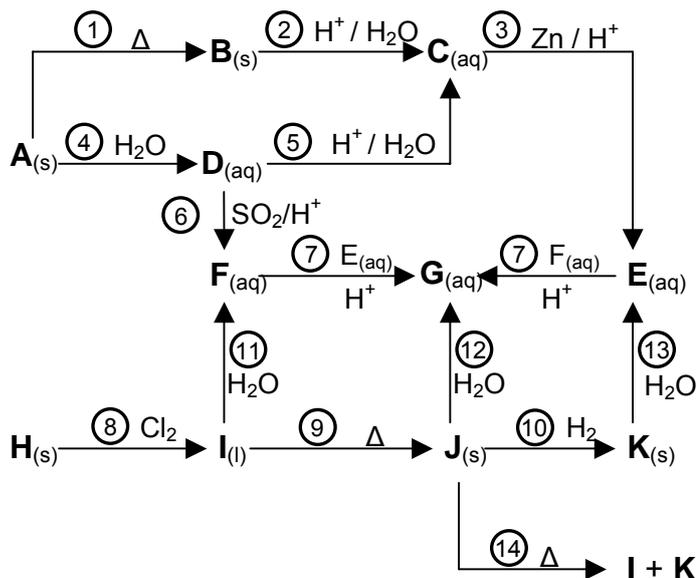
’Я не собираюсь долго томить вас,’ сказал Холмс со смехом. ’Все это элементарно. Вы помните наше небольшое приключение с профессором Ури?’

На этом записки заканчиваются. Шерлок Холмс использовал британские меры длины и веса. Один фут – это 30.48 см, одна унция равна 28.350 г. Атмосферное давление в те времена было таким же (101325 Па), как и сейчас. Температура измерялась по шкале Фаренгейта (°F): 0 °C соответствует 32 °F, а 100 °C равны 212 °F.

Помогите Ватсону выяснить, что же было в шкатулке. Для чего это вещество могло быть предназначено?

Задача 2

Соединение **A** – устойчивая соль металла **H**. Кроме самого металла, она содержит 11.97 % N, 3.45 % H и 41.03 % O (по массе). Приведенная ниже схема описывает некоторые превращения, которые начинаются с **A** и **H** (Δ обозначает нагревание, s – твердое состояние, aq – раствор). Над стрелками указаны необходимые реагенты. Все вещества, зашифрованные буквами, содержат атомы металла, а все остальные продукты реакций – нет. (Если указано, что соединение растворено в воде, то оно имеет ионный характер, и вам надо указать только тот ион, который содержит атомы металла.)



- Определите соединения **A-K** и напишите уравнения всех реакций 1-14.
- Укажите, какие из реакций являются окислительно-восстановительными.
- Выберите те из соединений **A-K**, которые не содержат неспаренных электронов.
- Используя данную схему, предложите реакцию, с помощью которой можно получить **G** из **F**, не используя **E**.

- д) Соединение **В** имеет большое промышленное значение. Укажите реакцию, в которой необходимо его присутствие. Какую роль оно играет?
- е) Какая доля продукта **I** содержит ^{35}Cl , если в реакции 8 использовался газообразный хлор, содержащий 99 % ^{37}Cl и 1 % ^{35}Cl ?
- ж) Какая доля **J**, полученного из этого образца **I**, содержит ^{35}Cl ?

Задача 3

Металлический радиус хрома равен 126 пм. Плотность хрома равна 7.14 г/см^3 . Твердый хром имеет кубическую кристаллическую решетку.

- а) Определите тип кристаллической решетки хрома, используя только вышеприведенные данные.

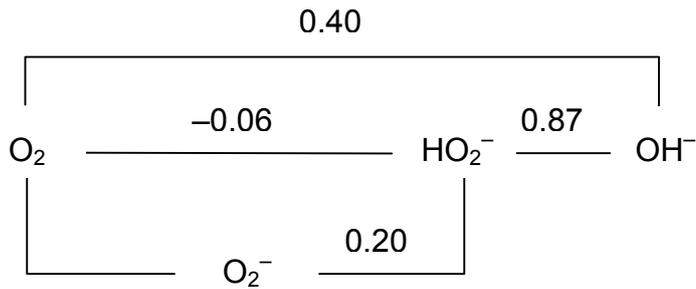
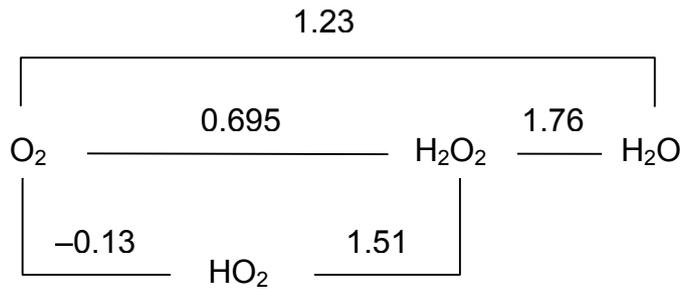
Тест на присутствие ионов Cl^- обычно проводится следующим образом: сухую смесь неизвестного материала и дихромата калия нагревают с концентрированной H_2SO_4 . Выделяющиеся газы пропускают через раствор NaOH , где появление желтого цвета свидетельствует о присутствии хлора.

- б) Какое летучее соединение хрома образуется в этой реакции? Изобразите его структуру. Имейте в виду, что ни Cr , ни Cl не изменяют степень окисления в этой реакции.

Подкисление раствора дихромата калия приводит к образованию оранжевого дихромат-иона, а затем – три- и тетрахромат-ионов более интенсивного красного цвета. Используя концентрированную серную кислоту, можно получить красный осадок, не содержащий калия.

- в) Напишите уравнения всех реакций и изобразите структуры ионов. Можете ли вы предложить структуру осадка?

Ниже приведены диаграммы Латимера для хрома в кислой ($\text{pH} = 0$) и щелочной ($\text{pH} = 14$) средах:



- ж) Что произойдет, если pH раствора, содержащего хромат(VI), Cr(III) и пероксид водорода, довести до 0? Что произойдет, если создать среду с pH = 14? Напишите уравнения реакций и соответствующую стандартную ЭДС.

Задача 4

В кремнеземе и кварцевом стекле все химические связи – одинарные ковалентные, Si–O.

- а) Чему равны координационные числа атомов Si и O в структуре кварца?

Плотность кварцевого стекла равна 2.203 г/см³.

- б) Чему равен средний объем, приходящийся на формульную единицу SiO₂? Сколько химических связей находится в среднем в таком объеме?

Типичный дефект в кристаллах кварцевого стекла – кислородная вакансия: атомы кислорода в некоторых узлах решетки отсутствуют, а соседние атомы кремния стабилизируются за счет образования связей Si–Si. Образец аморфного кварца характеризуется формулой SiO_{1.9}.

- в) Какую долю от общего числа связей составляют связи Si–Si?

- г) Выведите выражение для отношения $n_{\text{Si-Si}}/n_{\text{Si-O}}$ в образце SiO_x как функции x, где $n_{\text{Si-Si}}$ и $n_{\text{Si-O}}$ – число связей Si–Si и Si–O, соответственно. Чему равно значение x, если каждый атом Si в среднем участвует в одной связи Si–Si?

Задача 5

Пирит (FeS₂) имеет кристаллическую структуру типа NaCl, в которой ионы Fe²⁺ занимают позиции ионов Na⁺, а ионы S₂²⁻ – позиции ионов Cl⁻. Направления связей S–S параллельны всем диагоналям куба.

- а) Fe имеет октаэдрическую координацию атомами серы. Чему равно координационное число атомов серы?
- б) Плотность (ρ) идеального кристалла пирита равна 5.011 г/см^3 . Рассчитайте постоянную решетки для наименьшей кубической элементарной ячейки.

Известно, что постоянная решетки не зависит от стехиометрии кристалла, то есть решетка остается устойчивой, если y в формуле FeS_y незначительно отклоняется от 2 (в диапазоне от 1.95 до 2.05).

- в) Найдите выражение, описывающее зависимость плотности кристалла от y при условии, что меняется только содержание железа. Найдите аналогичное выражение для случая, когда меняется только содержание серы.
- г) Изобразите две кривые на одном графике в координатах y - ρ . Укажите на графиках следующие области: вакансии (недостаток Fe или S), междоузлия (избыток Fe или S), идеальная решетка.

Найдено, что в образце природного пирита занято 99% позиций железа, и 1 % избыточных атомов серы находятся в междоузлиях.

- д) Рассчитайте состав кристалла. Укажите соответствующую точку на построенной ранее диаграмме y - ρ .

Задача 6

Вплоть до конца 20^{го} века были известны всего две частицы (одна молекула и один анион), состоящие только из атомов азота.

- а) Каковы формулы этих частиц?

Следующее неорганическое соединение, состоящее только из азота, было синтезировано Christie с соавторами в 1999 году. Исходным веществом для синтеза послужила неустойчивая жидкость **A**, которая является слабой одноосновной кислотой. Она была получена из своей натриевой соли (содержащей 35.36 % натрия) действием большого избытка стеариновой кислоты.

- б) Определите молекулярную формулу **A** и нарисуйте две резонансные структуры для ее молекулы. (Укажите все электронные пары – как общие, так и неподеленные.)

Другое исходное вещество (**B**) было получено из *цис*-изомера галогенида азота, который содержит 42.44 % азота по массе.

- в) Определите эмпирическую формулу этого галогенида. Изобразите льюисову структуру его *цис*-изомера. Укажите все электронные пары – как общие, так и неподеленные.

Галогенид азота прореагировал с SbF_5 (сильной кислотой Льюиса) в соотношении 1:1 при $-196 \text{ }^\circ\text{C}$. Образовавшееся ионное соединение (**B**) состояло из атомов трех элементов. Элементный анализ показал, что оно содержит 9.91 % N и 43.06 % Sb по массе; кроме того, оно включало один катион и один анион. Последний имел октаэдрическую структуру.

- г) Установите эмпирическую формулу ионного соединения **B**.

- д) Определите эмпирическую формулу катиона, входящего в состав **В** и изобразите его льюисову структуру. Нарисуйте резонансные структуры, если они имеются. Укажите все электронные пары – как общие, так и неподеленные. Предскажите валентные углы в соответствующих структурах (приближенно).

Соединение **В** легко реагирует с водой: из 0.3223 г соединения получено 25.54 см³ (при 101325 Па и 0 °С) газообразного оксида азота без цвета и запаха, содержащего 63.65 % азота по массе.

- е) Установите, какой оксид образовался при гидролизе, и изобразите его льюисовы структуры. Приведите резонансные структуры, если они имеются. Укажите все электронные пары – как общие, так и неподеленные.
- ж) Напишите уравнение реакции вещества **В** с водой.

В эксперименте, описанном Christie с соавторами, **А** смешивали с **В** в жидком фтороводороде при –196 °С. Смесь встряхивали в течение трех суток в закрытой ампуле при –78 °С, после чего снова охладили до –196 °С. Было получено соединение **С**, содержащее тот же октаэдрический анион, что и **В**, а также искомый катион, имеющий V-образную структуру и состоящий только из атомов азота. Вещество **С** содержало 22.90 % N по массе.

- з) Определите эмпирическую формулу **С**.
- и) Катион в составе **С** имеет много резонансных структур. Изобразите эти структуры с указанием всех электронных пар. Предскажите валентные углы в соответствующих структурах (приближенно).
- к) Приведите уравнение реакции образования вещества **С**. Образование какого соединения делает данный процесс термодинамически выгодным?

Катион в составе **С** – очень сильный окислитель. Он окисляет воду; реакция приводит к образованию двух газообразных простых веществ. Полученный водный раствор содержит те же соединения, что и при гидролизе **В**.

- л) Запишите уравнение реакции гидролиза **С**.

В 2004 году был сделан следующий шаг. Было синтезировано ионное соединение **Е**, в котором содержание азота по массе составило 91.24 %! Первой стадией синтеза **Е** была реакция хлорида элемента главной подгруппы с избытком натриевой соли кислоты **А** (в ацетонитриле при –20 °С), которая привели к образованию соединения **Д** и NaCl. При этом газ не выделялся. На второй стадии **Д** реагировал с **С** в жидком SO₂ при –64 °С с образованием продукта **Е**. Отношение катион : анион в **Е** также равно 1:1, и **Е** содержит тот же катион, что и **С**. Вещества **Д** и **Е** содержат один и тот же комплексный анион, в котором центральный атом имеет октаэдрическую координацию.

- м) Установите эмпирическую формулу **Е**, если известно, что оно состоит из атомов двух элементов.
- н) Определите эмпирическую формулу **Д** и установите, какой элемент главной подгруппы был использован.

Вещество **Е** может служить потенциальным топливом для будущих космических полетов, так как оно имеет сильно эндотермический характер. (Про такие вещества говорят, что они являются «материалами с высокой плотностью энергии»). Еще одно преимущество состоит в том, что продукты разложения **Е** не токсичны и не загрязняют атмосферу.

- о) Каковы продукты реакции разложения **E** на воздухе?

Задача 7

Рассчитайте аналитическую концентрацию для каждого из следующих растворов:

- а) раствор HCl, pH = 4.00 (раствор А),
б) раствор уксусной кислоты, pH = 4.00 (раствор В),
в) раствор серной кислоты, pH = 4.00 (раствор С),
г) раствор лимонной кислоты, pH = 4.00 (раствор D).

Рассчитайте pH каждой из следующих смесей:

- д) равные объемы раствора А и раствора NaOH (pOH = 4),
е) равные объемы раствора В и раствора NaOH (pOH = 4),
ж) равные объемы раствора С и раствора NaOH (pOH = 4),
з) равные объемы раствора D и раствора NaOH (pOH = 4).
и) равные объемы растворов А и В,
к) равные объемы растворов А и С.

Уксусная кислота: $pK_a = 4.76$

Серная кислота: $pK_{a2} = 1.99$

Лимонная кислота: $pK_{a1} = 3.10$, $pK_{a2} = 4.35$, $pK_{a3} = 6.39$

Задача 8

Многие неорганические соединения проявляют автодиссоциацию в жидком состоянии. В жидком фтороводороде (плотность $\rho = 1.002 \text{ г/см}^3$) автопротолиз описывается следующим равновесием:



Константа этого равновесия равна $8.0 \cdot 10^{-12}$.

- а) Рассчитайте, какая доля фтора присутствует в составе катионов в жидком HF, предполагая, что в системе есть только указанные три типа частиц.

В жидком HF могут происходить различные реакции.

- б) Напишите уравнения реакций жидкого HF со следующими соединениями: H₂O, SiO₂, ацетон.

В водном растворе HF ведет себя как кислота средней силы и диссоциирует лишь частично. Свойства раствора определяются следующими равновесиями:



Соответствующие константы равновесия:

$$K_1 = 1.1 \cdot 10^{-3}$$

$$K_2 = 2.6 \cdot 10^{-1}$$

- в) Рассчитайте аналитическую концентрацию HF растворе, имеющем pH = 2.00.

В ранних исследованиях растворов HF равновесие (2) не учитывалось. Однако, измерения pH противоречили расчетам, основанным только на равновесии (1).

- г) Покажите, что если учитывать только равновесие (1), измеренные значения pH приводят к зависящей от концентрации константе равновесия (1).

Два химика решили определить константу кислотности HF (K_1), используя один и тот же раствор известной концентрации. Они измерили pH раствора и рассчитали значение K_1 . Однако, один из них учитывал равновесие (2) и знал, что другой его не учитывает. К его удивлению, оба получили одно и то же значение K_1 .

- д) Какова была концентрация раствора HF?

- е) Рассчитайте константу следующего равновесия:



Равновесие диссоциации вещества в растворе может быть сдвинуто добавлением в раствор другого вещества.

- ж) Предложите три различных неорганических вещества, добавление которых увеличит диссоциацию HF в воде.

Некоторые соединения могут также смещать равновесие автодиссоциации жидкого HF на несколько порядков. Хорошо известный пример такого вещества – SbF_5 .

- з) Объясните, как SbF_5 сдвигает равновесие автодиссоциации жидкого HF.

Смещение автодиссоциации также приводит к существенному изменению кислотности растворителя по Бренстеду благодаря тому, что изменяется степень сольватации протона, образующегося при автодиссоциации.

- и) Каким образом кислотность растворителя по Бренстеду определяется степенью сольватации протона?

Смеси HF- SbF_5 благодаря их очень высокой кислотности относят к классу сверхкислот. Эти кислоты способны протонировать очень слабые основания и тем самым позволяют синтезировать экзотические протонированные частицы, что может быть использовано в новых синтетических методах.

- к) Напишите уравнения реакций метана и неопентана со сверхкислотой HF- SbF_5 . Учтите, что в обоих случаях образуется газообразный продукт.

Задача 9

Сульфид аммония ($(\text{NH}_4)_2\text{S}$) широко используется в качественном анализе. Для получения этого реактива сероводород пропускают через раствор аммиака с концентрацией 4-5 моль/дм³ и затем добавляют немного воды. Полученный раствор всегда содержит или аммиак, или гидросульфид аммония в зависимости от того, поглощен недостаток или избыток газа.

- 10.00 см³ раствора сульфида аммония разбавили до 1.000 дм³. 10.00 см³ полученного маточного раствора перенесли в колбу для перегонки и добавили ~40 см³ воды. Затем в колбу-приемник (где конденсируются продукты перегонки) добавили 25.00 см³ раствора нитрата кадмия с концентрацией 0.1 моль/дм³. Кроме того, в колбу для перегонки прилили 20.00 см³ раствора серной кислоты с концентрацией 0.02498 моль/дм³.
- Примерно половину раствора отогнали в приемник. (В приемнике наблюдалось выпадение желтого осадка.)
- Содержимое колбы для перегонки количественно смыли в колбу для титрования. После добавления нескольких капель метилового красного содержимое оттитровали раствором NaOH с концентрацией 0.05002 моль/дм³. Для достижения точки эквивалентности потребовалось 10.97 см³ титранта.
- К раствору в приемнике добавили бромную воду (осадок растворился), избыток брома удалили кипячением раствора в течение 15 минут. Бром окисляет все серосодержащие анионы до сульфат-ионов. Образовавшиеся в приемнике ионы водорода были нейтрализованы 14.01 см³ раствора NaOH с концентрацией 0.1012 моль/дм³.

Рассчитайте точный состав исходного раствора сульфида аммония.

Задача 10

Согласно вебсайту Центрального банка Венгрии, серебристо-белая монета в 2 форинта сделана из сплава, содержащего только медь и никель. Любопытный химик (который не знал, что законы Венгрии запрещают уничтожать монеты) взвесил монету в 2 форинта (3.1422 г) и полностью растворил ее в концентрированной азотной кислоте в течение 4 часов под тягой. При этом образовался бурый газ, другие газообразные продукты не выделялись.

а) Напишите уравнения химических реакций, протекающих при растворении.

Химик разбавил раствор до объема 100.00 см³ в мерной колбе. Для определения состава монеты он составил хитрый план. Сперва он приготовил раствор Na₂S₂O₃, растворив 6 г Na₂S₂O₃·5H₂O в 1.0 дм³ воды. Затем отвесил 0.08590 г KIO₃, растворил навеску в воде и приготовил в мерной колбе 100.00 см³ маточного раствора. К 10.00 см³ этого раствора он добавил 5 см³ 20 % соляной кислоты и 2 г твердого KI. Раствор сразу приобрел коричневую окраску. Затем он оттитровал этот образец раствором Na₂S₂O₃. В серии опытов средний объем титранта до достижения точки эквивалентности составил 10.46 см³.

б) Запишите уравнений всех описанных реакций и определите концентрацию раствора Na₂S₂O₃. Какое вещество химик мог использовать в качестве индикатора?

Когда химик начал мыть посуду, он заметил, что в первом образце образовался белый осадок. Он хорошо помнил, что добавил больше раствора Na₂S₂O₃, чем было необходимо для достижения конечной точки.

в) Какая реакция привела к образованию осадка?

После этого химик вернулся к приготовленному вначале сине-зеленому маточному раствору. Он отобрал 1.000 см³ этого раствора в колбу для титрования, добавил 20 см³ 5 % уксусной кислоты и 2 г твердого KI. Затем подождал около 5 минут. Раствор приобрел коричневый цвет, и выделился светлый осадок.

- г) Какая реакция привела к образованию окрашенного вещества и выпадению осадка? Зачем пришлось ждать 5 минут? Почему было бы ошибочным ждать в течение большего времени – часов, а не минут?

В дальнейшем химик оттитровал образец своим раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Средний объем до достижения точки эквивалентности составил 16.11 см^3 . Теперь можно было определить состав монеты в 2 форинта.

- д) Каковы массовые доли элементов в монете?

Будучи хорошим аналитиком, химик не ограничился единственным методом анализа, а решил определить состав монеты с помощью комплексонометрии. В этих измерениях он совершенно не учитывал результаты, полученные иодометрическим титрованием. Сначала он растворил $3.6811 \text{ г Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = 372.25 \text{ г/моль}$) в воде и довел объем раствора до 1.0000 дм^3 . Затем он отмерил 0.2000 см^3 исходного сине-зеленого маточного раствора, добавил 20 см^3 воды и 2 см^3 25 % раствора аммиака. Цвет раствора стал ярко-фиолетовым.

- е) Какие вещества отвечают за окраску раствора? Зачем добавили аммиак?

Средний объем до достижения точки эквивалентности в серии измерений составил 10.21 см^3 .

- ж) Подтвердил ли этот эксперимент предыдущие результаты количественного анализа монеты?

Химик не был удовлетворен результатами и даже начал подозревать, что он допустил ошибку при взвешивании монеты, поэтому он решил использовать старый спектрофотометр, имеющийся в его лаборатории. У химика имелись недавно приготовленные и стандартизированные 0.1024 моль/дм^3 раствор CuCl_2 и 0.1192 моль/дм^3 NiCl_2 . Сперва он измерил поглощение раствора CuCl_2 , используя кварцевую кювету длиной 1.000 см , и записал результаты измерений на выбранных им длинах волн:

$\lambda / \text{нм}$	260	395	720	815
A	0.6847	0.0110	0.9294	1.428

Затем в той же кювете и на тех же длинах волн он измерил поглощение раствора NiCl_2 :

$\lambda / \text{нм}$	260	395	720	815
A	0.0597	0.6695	0.3000	0.1182

Химик разбавил 5.000 см^3 исходного сине-зеленого маточного раствора до 25.00 см^3 в мерной колбе и измерил поглощение полученного раствора. Результаты измерений: 1.061 при 815 нм и 0.1583 при 395 нм .

- з) Для чего химик разбавил раствор? Определите состав монеты по данным спектрофотометрических измерений.

После этого химик измерил поглощение при 720 нм и получил 0.7405 .

- и) Соответствует ли это значение предыдущим результатам?

Наконец, настроив прибор на 260 нм , химик с удивлением обнаружил поглощение, равное 6.000 .

- к) Какое поглощение он ожидал?

Химик решил измерить поглощение на этой длине волны в кварцевой миникювете длиной 1.00 мм и снова получил 6.000.

- л) Дайте возможное объяснение этим результатам и предложите метод, подтверждающий ваш вывод, используя только упомянутые выше реактивы и оборудование.

Задача 11

30 января 2000 года разрушение плотины на золотом прииске привело к тому, что около 100 000 м³ воды, загрязненной цианидами, вылилось в реку Самош. Загрязнение, которое позже достигло центральноевропейских рек Тиса и Дунай, уничтожило огромные количества рыбы. 15 февраля на популярном в Венгрии ТВ шоу был показан простой опыт. Приготовили раствор NaCN, концентрация которого была близка к концентрации в загрязненной при аварии воде. В этом растворе рыбы погибали, но если в раствор одновременно добавляли сульфат железа, то рыбы выживали. На шоу было предложено использовать сульфат железа для того, чтобы снизить влияние цианида на окружающую среду. Однако, когда такой же опыт повторили с природной загрязненной водой, рыбы погибали даже при добавлении сульфата железа. К сожалению, о втором опыте в теленовостях не сообщалось.

Для того, чтобы понять химический смысл этих результатов, химик-эксперт поставил серию экспериментов, в которых использовал электрод, селективный к цианид-иону. Сначала он калибровал электрод, используя три различные концентрации при трех значениях pH. Все эксперименты проводились при температуре 25 °С. Получены следующие показания прибора:

	1.00 м.д. NaCN	10.0 м.д. NaCN	100 м.д. NaCN
0.01 моль/дм ³ NaOH	497.3 мВ	438.2 мВ	379.1 мВ
0.001 моль/дм ³ NaOH	497.7 мВ	438.6 мВ	379.5 мВ
буфер с pH = 7.5	598.9 мВ	539.8 мВ	480.7 мВ

- а) На основе этих измерений рассчитайте константу кислотной диссоциации HCN.

К 100 см³ тестового раствора, содержащего 49.0 мг/дм³ NaCN и доведенного с помощью буфера до pH = 7.5, добавили 40.0 мг твердого FeSO₄·7H₂O. При этом pH реакция между водным железом(II) и растворенным кислородом протекает количественно в любых условиях и приводит к образованию осадка гидроксида железа(III). Возможным комплексообразованием между осадком и цианид-ионами можно пренебречь.

- б) Напишите уравнение этой окислительно-восстановительной реакции.

Все растворы, использованные в экспериментах, вначале содержали 8.00 мг/дм³ растворенного кислорода. Электрод в этом растворе показал 585.9 мВ. Железо(II) образует с цианид-ионом только один ион, в котором координационное число железа равно 6.

- в) Напишите ионное уравнение реакции, описывающее образование этого комплекса. Оцените константу устойчивости комплекса.

В таблицах приведены следующие данные по токсичности для рыб: (LC₅₀: летальная концентрация для половины особей при 24-часовом воздействии):

	LC ₅₀
цианид-ион*	2.1 мг/дм ³
Na ₄ [Fe(CN) ₆]·3H ₂ O	6·10 ³ мг/дм ³

* общая концентрация синильной кислоты и цианид-иона = $[HCN] + [CN^-]$

Потеря растворенного в воде кислорода не сказывается на рыбах при небольших объемах раствора, однако может играть существенную роль в природных масштабах.

г) Согласуются ли экспериментальные данные и данные по токсичности с результатом эксперимента, показанного на ТВ?

Малоизвестным остался тот факт, что загрязненные воды содержали ионы металлов, главным образом меди (что неудивительно для золотого прииска). Обычно в окружающей среде медь присутствует в виде $Cu(II)$, однако в загрязненных водах она была в форме $Cu(I)$ благодаря присутствию цианид-ионов.

д) Напишите уравнение реакции между $Cu(II)$ и цианид-ионами.

Реальный образец загрязненной воды имел $pH = 7.5$, а общее содержание цианидов в нем (включая ионы, кислоту и комплексы) составляло 26 м.д., общее содержание меди – 21 м.д. показание цианид-селективного электрода в этом растворе составило 534.6 мВ, и электрохимические измерения показали, что концентрация свободной $Cu(I)$ – около $2 \cdot 10^{-15}$ моль/дм³. $Cu(I)$ последовательно образует ряд комплексов с цианид-ионами вплоть до координационного числа 3. Константа образования комплекса $[CuCN]$ пренебрежимо мала по сравнению с двумя другими константами. Вместе с комплексами цианомеди(I) в растворе присутствовал кислород, концентрация которого составляла 8.00 мг/дм³.

е) Выпадает ли осадок цианида меди(I) из этого раствора? ($PP_{CuCN} = 3.5 \cdot 10^{-19}$)

ж) Определите координационное число меди(I) в комплексе, преобладающем в изучаемом растворе. Оцените константу(ы) устойчивости комплекса(ов) цианомеди(I).

Токсичность цианокомплексов меди(I) близка к токсичности $NaCN$; так, для $[Cu(CN)_2]^-$ значение LC_{50} равно 4.5 мг/дм³. К 100 см³ образца загрязненной воды добавили 40.0 мг твердого $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. В полученном растворе цианид-селективный электрод показал 592.3 мВ.

з) Оцените концентрации различных комплексов в этом образце. Будет ли этот раствор токсичным? Соответствует ли этот прогноз результатам опыта, не показанного по ТВ?

Задача 12

Окислительно-восстановительные системы Fe^{3+}/Fe^{2+} и H_3AsO_4/H_3AsO_3 широко применяются в аналитической химии, так как соответствующие электрохимические равновесия можно сдвигать посредством комплексообразования или изменения pH.

а) Рассчитайте стандартный окислительно-восстановительный потенциал, E^0 , для реакции $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$.

Стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы Fe^{3+}/Fe^{2+} в 1 моль/дм³ HCl равен 0.710 В.

б) Оцените константу устойчивости комплекса $[FeCl]^{2+}$.

Как Fe^{3+} , так и Fe^{2+} ионы образуют очень устойчивые комплексы с ионами CN^- .

- в) Рассчитайте отношение полных констант устойчивости ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.
- г) H_3AsO_4 и $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ растворили в воде в стехиометрическом соотношении. Каким будет равновесное отношение $[\text{H}_3\text{AsO}_4]/[\text{H}_3\text{AsO}_3]$ при $\text{pH} = 2.00$?
- д) Возможны ли следующие равновесные концентрации в водном растворе? Если да, рассчитайте pH раствора.
- $$[\text{H}_3\text{AsO}_4] = [\text{H}_3\text{AsO}_3] = [\text{I}_3^-] = [\text{I}^-] = 0.100 \text{ моль/дм}^3.$$

Fe^{2+}/Fe	$E^\circ_1 = -0.440 \text{ В}$
Fe^{3+}/Fe	$E^\circ_2 = -0.036 \text{ В}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$E^\circ_4 = +0.356 \text{ В}$
$\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3$	$E^\circ_5 = +0.560 \text{ В}$
$\text{I}_2/2 \text{ I}^-$	$E^\circ_6 = +0.540 \text{ В}$

Задача 13

Произведение растворимости хлорида серебра равно $2.10 \cdot 10^{-11}$ при 9.7°C и $1.56 \cdot 10^{-10}$ при комнатной температуре (25°C).

- а) Оцените произведение растворимости и растворимость (в мг/дм^3) AgCl при 50°C .

Хотя AgCl практически нерастворим в воде, он растворим в растворах комплексообразователей. Например, осадок AgCl растворим в большом избытке ионов Cl^- с образованием ионов $[\text{AgCl}_2]^-$.

Константа равновесия реакции $\text{Ag}^+(\text{p-p}) + 2 \text{Cl}^-(\text{p-p}) \rightleftharpoons [\text{AgCl}_2]-(\text{p-p})$ равна: $\beta = 2.50 \cdot 10^5$ при 25°C .

- б) Рассчитайте концентрацию раствора KCl (при комнатной температуре), в котором растворимость AgCl равна его растворимости в воде при 50°C .

Если элемент присутствует в растворе в различных степенях окисления, его нельзя непосредственно определить методом окислительно-восстановительного титрования. В этом случае элемент необходимо сначала восстановить. Для этого используют так называемые редуторы – колонки, заполненные сильным твердофазным восстановителем. Подкисленный образец пропускают через редуктор, собирают и титруют окислителем известной концентрации (например, KMnO_4). Типичный пример редуктора – так называемый редуктор Джонса, который содержит гранулы амальгамированного цинка.

- в) Какая реакция произойдет, если цинк не будет амальгамированным?
- г) Напишите уравнения реакций, которые протекают при пропускании через редуктор Джонса следующих растворов:
- $$0.01 \text{ моль/дм}^3 \text{ CuCl}_2$$
- $$0.01 \text{ моль/дм}^3 \text{ CrCl}_3$$
- $$0.01 \text{ моль/дм}^3 \text{ NH}_4\text{VO}_3 (\text{pH} = 1)$$
- д) Оцените константы равновесия данных реакций, используя окислительно-восстановительные потенциалы из таблицы.

Если требуется более мягкий восстановитель, иногда применяют редуктор Ag/HCl , содержащий пористые гранулы серебра и раствор HCl . Это кажется удивительным, так как ме-

таллическое серебро – плохой восстановитель. Согласно стандартным потенциалам, восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} с помощью Ag самопроизвольно не происходит.

- е) Рассмотрим серебряный стержень, погруженный в 0.05 моль/дм³ раствор $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Рассчитайте равновесные концентрации различных ионов металлов. Какая доля ионов Fe^{3+} восстановлена?

Теперь предположим, что восстановление Fe^{3+} с помощью Ag происходит в растворе, который также содержит 1.00 моль/дм³ HCl .

- ж) Какая реакция происходит в данном случае? Рассчитайте ее константу равновесия.

- з) Рассчитайте равновесную концентрацию $[\text{Fe}^{3+}]$, если исходная концентрация Fe^{3+} была равна 0.05 моль/дм³.

- и) Какие из перечисленных веществ могут быть восстановлены в редуторе Ag/HCl ?

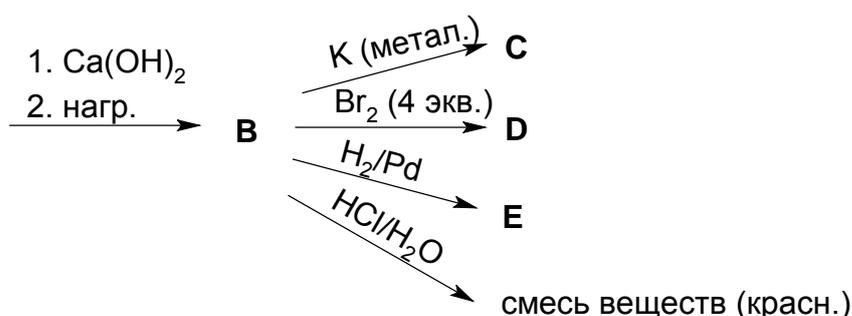
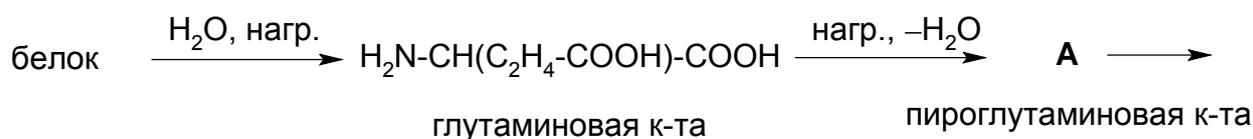
0.01 моль/дм³ CrCl_3

0.01 моль/дм³ TiOSO_4 ($c_{\text{HCl}} = 1$ моль/дм³)

	$E^\circ / \text{В}$		$E^\circ / \text{В}$
Cu^{2+}/Cu	0.34	Cr^{3+}/Cr	-0.74
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	0.16	Cr^{2+}/Cr	-0.90
$\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$	1.00	Zn^{2+}/Zn	-0.76
$\text{VO}^{2+}/\text{V}^{3+}$	0.36	$\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{3+}$	0.10
$\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$	-0.255	Ag^+/Ag	0.80
V^{2+}/V	-1.13	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	0.77

Задача 14

С древних времен известно, что газы, полученные при нагревании белков с известью, окрашивают деревянную палочку, смоченную кислотой, в ярко-красный цвет. Вещество, участвующее в этой реакции (**В**), может быть получено следующим образом (приведены также некоторые типичные для этого вещества реакции):



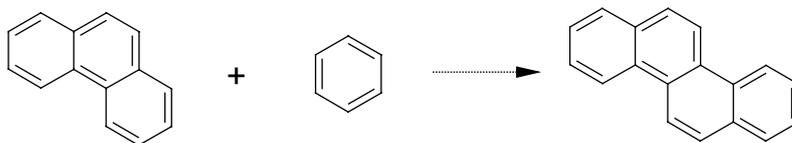
А-Е – бесцветные (белые) вещества. **В** и **Е** – жидкости с характерным запахом.

- а) Изобразите структуры А-Е.
- б) Объясните устойчивость В к основаниям и его быстрое разложение под действием кислот.
- в) Сравните основность В и Е. Дайте объяснение.
- г) Предложите схему реакции кислотного разложения В. Объясните, почему образуются окрашенные продукты.

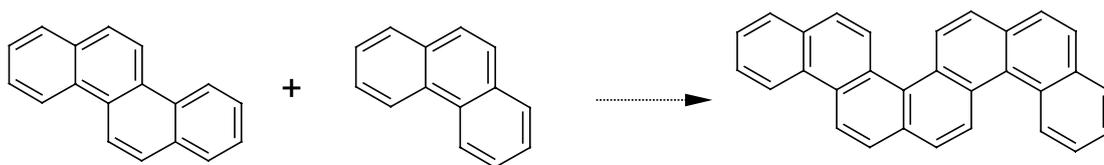
Задача 15

Ароматичность – важное понятие органической химии. Соединения, содержащие ароматические кольца, проявляют характерные физико-химические свойства и реакционную способность. Отличить ароматические структуры можно с помощью простого правила Хюккеля. Оно утверждает, что циклическая сопряженная система является ароматической, если число p -электронов, образующих делокализованные π -связи, равно $4n + 2$, где n – неотрицательное целое число. Это правило применимо к полициклическим системам и конденсированным циклам.

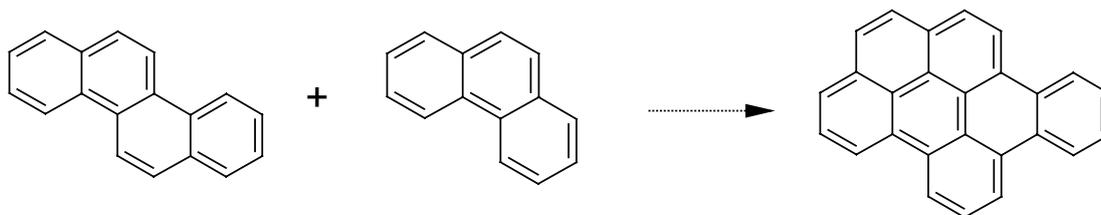
- а) Приведите примеры ароматических структур с $n = 0, 1, 2$.
- б) Покажите, что линейно конденсированные системы, полученные из ароматических циклов (которые имеют по два общих атома углерода), являются ароматическими по Хюккелю. Пример:



- в) Покажите, что соединение двух таких конденсированных циклов через два атома углерода также дает ароматические структуры. Пример:



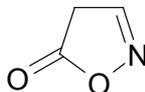
- г) Сформулируйте критерий, которому должен удовлетворять способ сочленения двух ароматических углеводородов для получения ароматической системы. Пример:



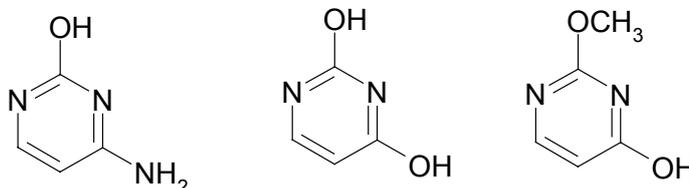
- д) Покажите с помощью контрпримера, что правило Хюккеля не является необходимым условием ароматичности.

Ароматичность может служить (хотя и не всегда) мощной движущей силой химических процессов. Рассмотрим следующие примеры:

- е) Циклопентадиен имеет $pK_a = 18$, а циклопентен – $pK_a = 45$. Объясните эту разницу!
- ж) Таутомерия может приводить к ароматическим структурам. Покажите, каким образом следующее соединение может превратиться в ароматическую структуру.



- з) Однако, некоторые из приведенных ниже ароматических структур стремятся превратиться в структуры, *не* имеющие ароматического кольца. Укажите такие структуры. В каких соединениях эти неароматические структуры играют важную роль? Приведите другие примеры таутомерии, в которых молекула теряет свой ароматический характер.



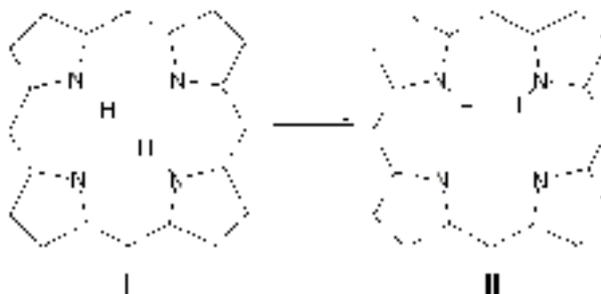
Задача 16

Молекула порфина – простейший член семейства порфиринов. Она имеет совершенно плоскую структуру, включающую четыре пиррольных кольца. Все атома углерода и азота находятся в состоянии sp^2 гибридизации. Следовательно, в этой молекуле имеется сопряженная система двойных связей. Сигма-скелет порфина приведен ниже:



- а) Сколько электронов содержится в сопряженной системе двойных связей? Является ли молекула ароматической? Изобразите структуру порфина с указанием двойных связей, формирующих сопряженную систему.

Два из центральных атомов азота соединены с атомами водорода, которые имеют слабо кислотный характер. Эти атомы водорода могут при обычных условиях мигрировать к соседнему атому азота, как показано ниже:



- б) К какому типу изомеров относятся I и II? Как процесс миграции влияет на сопряженную систему двойных связей: где больше π электронов – в изомере II или изомере I? Изобразите структуру порфина II с указанием двойных связей.

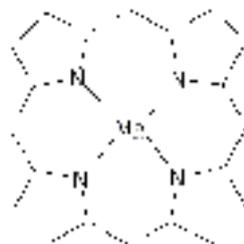
Атомы водорода, связанные с углеродами порфина, могут быть замещены другими группами. Предположим, что мы ввели метильную группу в порфиновое кольцо. При обычных условиях это не влияет на внутримолекулярную миграцию водорода между атомами азота.

- в) Сколько существует различных монометилпроизводных порфина?

Затем введем в порфиновое кольцо другую метильную группу.

- г) Сколько изомеров может быть выделено в этом случае?

Комплексы порфина и металлов могут быть получены достаточно легко. Важным примером подобных соединений служит магниевый комплекс, который является синтетическим аналогом хлорофилла. Сигма-структура этого комплекса имеет вид:



- д) Сколько электронов органического цикла участвуют в образовании сопряженной системы связей в этом случае? Сколько существует различных монометил-Mg-порфинов, в которых метильный радикал связан с органическим циклом?

Могут быть получены многочисленные производные комплекса железа с порфином (P). В основе таких солей лежит макрогетероцикл порфина, но они также содержат заместители в органическом макроцикле. Эти производные способны присоединять дополнительно два лиганда, которые координированы аксиально по обе стороны относительно атома железа. Подобное комплексообразование протекает в две стадии: сперва четырехкоординационное железо присоединяет лиганд (L) и становится пятикоординационным (PL), а затем присоединяет второй лиганд с образованием шестикоординационного комплекса (PL₂). Во многих случаях было обнаружено, что комплексы PL₂ образуются очень быстро, тогда как комплекс PL получить очень трудно. С помощью спектроскопических методов удалось определить равновесные характеристики для отдельных стадий комплексообразования пиридина и некоторого комплекса железа с порфином в инертном органическом растворителе:



- е) В данном случае наблюдается нетипичное соотношение между константами связывания: $K_1 < K_2$. Почему подобное соотношение никогда не выполняется для последовательных констант диссоциации многоосновных кислот?

Предположим, что мы проводим такую реакцию комплексообразования и достигаем равновесной концентрации лиганда L 0.1 моль/дм³.

- ж) Покажите, что содержание пятикоординационного интермедиата в равновесной смеси ничтожно мало.

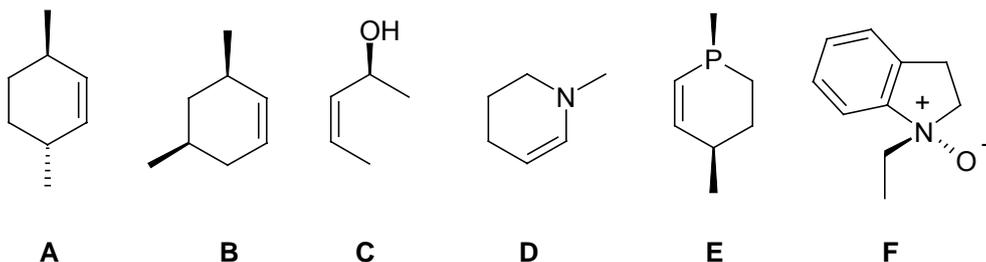
Допустим, комплекс PL образуется *in-situ* в растворителе и благодаря его кинетической стабильности удастся достичь концентрации PL 0.1 моль/дм³. Через некоторое время, однако, система приходит в равновесное состояние.

з) Как влияет температура на кинетическую стабильность?

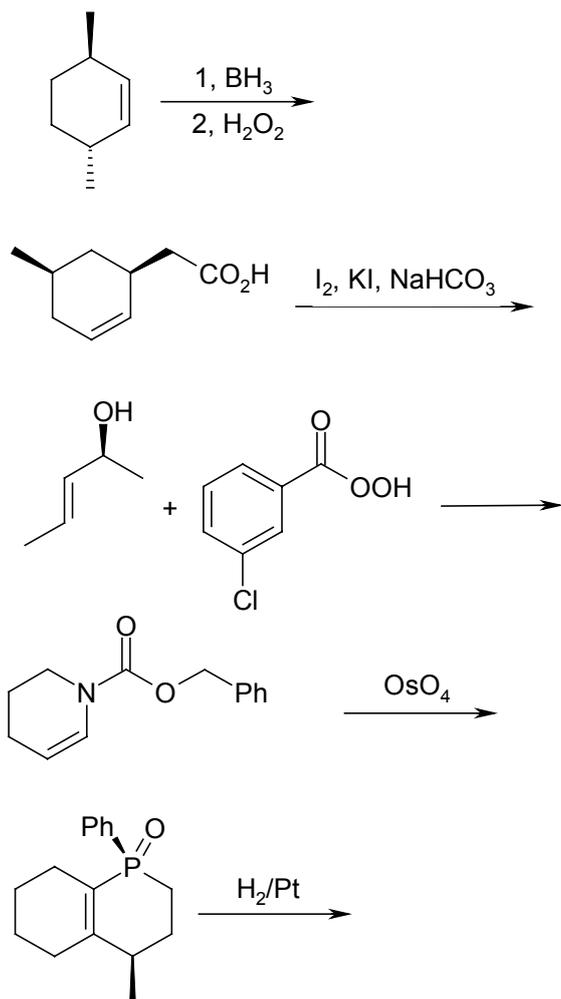
и) Каковы концентрации P, PL, PL₂ и L в равновесной смеси?

Задача 17

а) Сколько стереоизомеров имеют следующие соединения?



б) Укажите наиболее вероятный продукт в каждой из нижеприведенных реакций. Сколько других стереоизомеров может образоваться в принципе?



Задачи 18-37: перевод Д.И. Лях, Ю.В. Холин

Задача 18

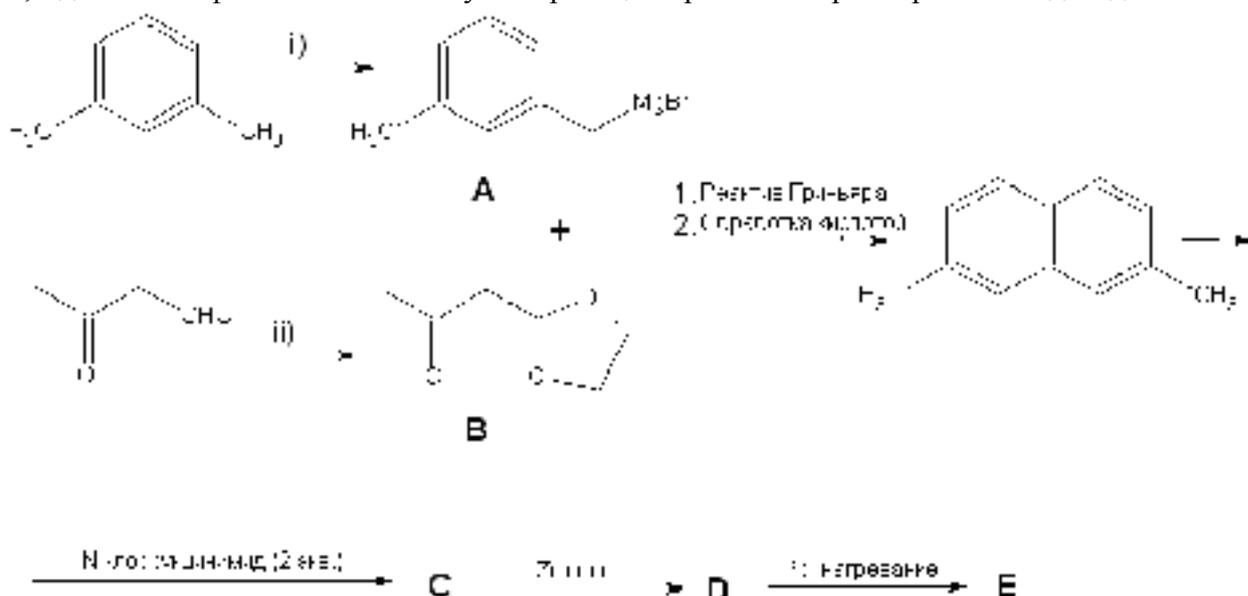
Аскаридол (**A**) – это природное органическое соединение с необычной структурой. Оно присутствует в эфирном масле лебеды (*Chenopodium album*) и многих других растениях. Об аскаридоле известно следующее.

- Чистое вещество **A** можно перегнать только под глубоким вакуумом, потому что при нагревании оно взрывается.
- ^{13}C ЯМР спектр показывает, что в **A** есть только одна двойная $\text{C}=\text{C}$ связь.
- Раствор **A** (в диэтиловом эфире) не реагирует с натрием. Восстановление **A** с помощью LiAlH_4 дает **B**.
- Если **B** подвергается действию NaBH_4 в присутствии уксусной кислоты, а потом действию H_2O_2 в щелочном растворе, то получается смесь двух структурных изомеров.
- Реакция **B** с одним эквивалентом водорода в присутствии металлического катализатора дает **C**. В этой же реакции **A** реагирует с вдвое большим количеством водорода и также дает **C**. **C** не реагирует с хромовой кислотой в ацетоне.
- Дегидратация **C** ведет к отщеплению двух эквивалентов H_2O с образованием двух органических соединений **D** и **E**. Обработка **D** озоном, а потом восстановителем ($\text{Zn}/\text{H}_2\text{O}$) дает один эквивалент глиоксаля (этандиаль) и один эквивалент 6-метилгептан-2,5-диона. С **E** эта же реакция дает один эквивалент 3-оксобутаналь и такое же количество 4-метил-3-оксопентаналь.
- В природе **A** образуется по реакции **D** с **F**, катализируемой хлорофиллом в присутствии света.

Определите структуры A-F.

Задача 19

2,7-диметилнафталин можно получить реакцией реактива Гриньяра **A** с альдегидом **B**.



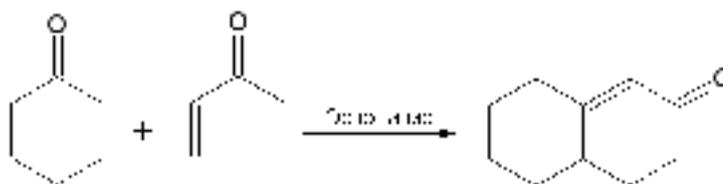
а) Предложите условия реакций (i) и (ii), в которых получают **A** и **B**.

б) Объясните механизм образования 2,7-диметилнафталина.

в) 2,7-Диметилнафталин превращается в **E** по указанным выше реакциям (**E** – необычное соединение с брутто-формулой $C_{24}H_{12}$). Установите структуры **C**, **D** и **E**.

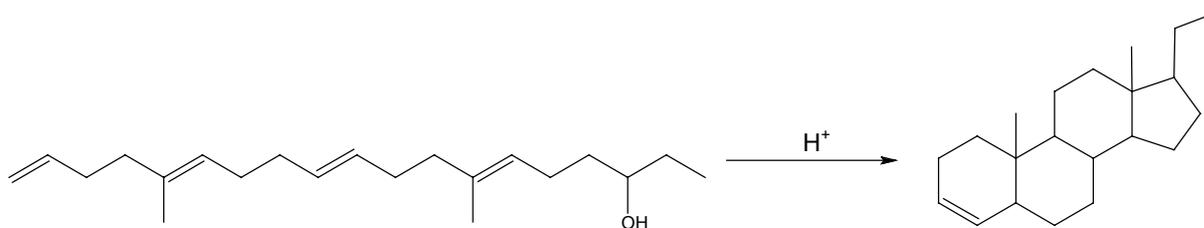
Задача 20

а) Предложите механизм следующего химического превращения (аннелирование по Робинсону):

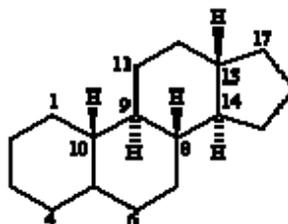


К сведению: Робинсон в 1937 г. разработал важный метод синтеза шестичленных карбоциклических систем в полициклических соединениях (например, стероидах), сочетающий реакцию Михаэля с последующими альдолизацией и дегидратацией.

б) Объясните, как формируется скелет гонана (стероидного ядра).



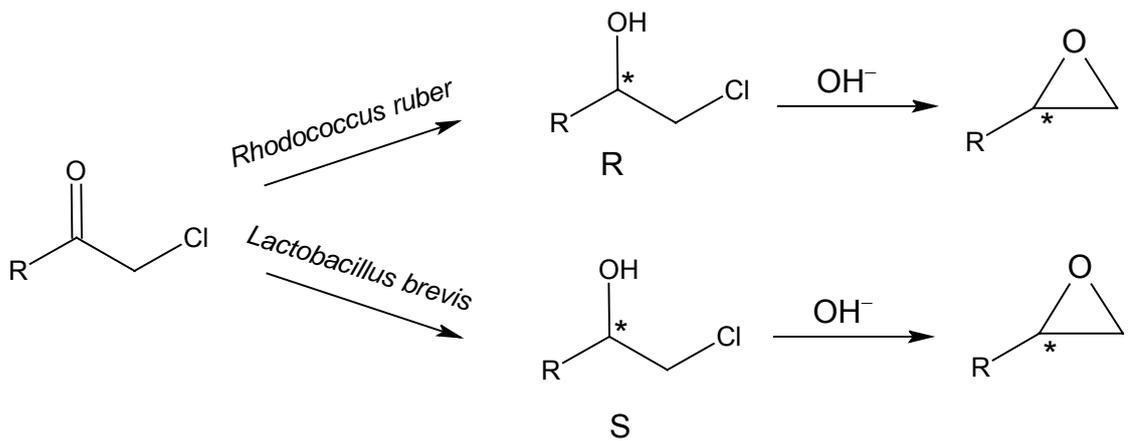
К сведению:



Гонан (циклопентанопергидрофенантрен, стеран)

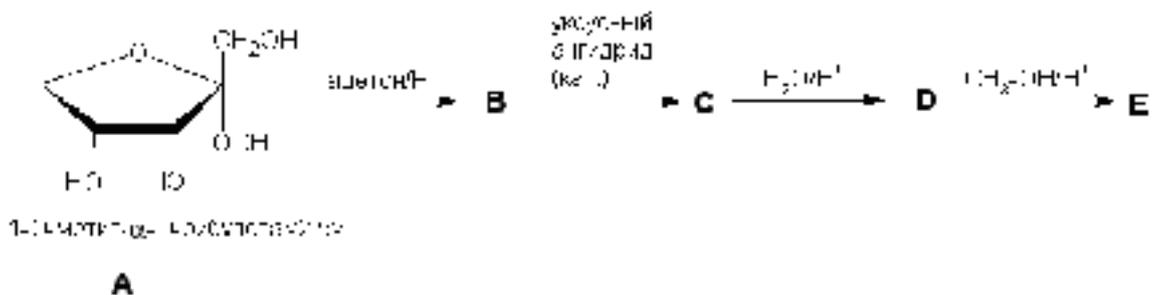
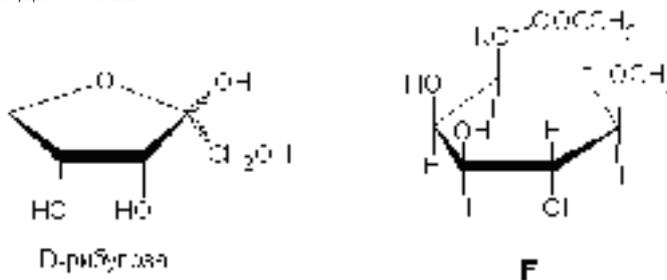
Прохиральный α -хлорокетон ферментативно восстанавливается до галогидринов (**R** – алкильная группа). Фермент алкогольдегидрогеназа из *Rhodococcus ruber* в этом случае дает **R**-изомер, в то время как алкогольдегидрогеназа из *Lactobacillus brevis* дает **S**-изомер. Под действием основания из галогидринов получают энантиоочищенные эпоксиды.

в) Приведите стереоструктуры галогидринов-интермедиатов и полученных эпоксидов. Опишите детально механизм замыкания эпоксидного кольца.



Задача 21

Кетозы – это группа сахаров. Производные D-рибулозы играют жизненно важную роль в фотосинтезе. α-Метилгликозид D-рибулозы (**A**) можно получить обработкой D-рибулозы метанолом в кислой среде. Нагревание **A** в ацетоне с HCl дает **B** – производное пропилидена. Если ориентация двух OH групп подходящая, ацетон образует ацетали с вицинальными диолами.



а) При синтезе **B** могут образоваться два продукта. Изобразите их структуры. Какой из продуктов преобладает?

Реакция **B** с уксусным ангидридом в присутствии катализатора дает **C**. **D** образуется из **C** при нагревании в разбавленном водном растворе. **D** реагирует с метанолом и кислотой, давая **E**.

б) Изобразите структуры **C-E**.

в) Можно ли предсказать конформацию вокруг углеродного атома C1 в **E**?

Хотя образование ацетонидов является универсальным методом временной защиты ОН групп, находящихся вблизи друг от друга, во многих случаях образуются несколько продуктов (либо состав смеси продуктов является очень чувствительным к условиям реакции). В общем случае, это имеет место для сахаров с 6-членными кольцами.

Было показано, что ацетониды не могут образовываться, если обе соседние ОН группы являются аксиальными. Однако, как биекваториальные, так и аксиально-экваториальные вицинальные диолы реагируют с ацетоном в присутствии HCl.

г) Нарисуйте два конформера кресла для 1-О-метил-6-О-ацетил-β-D-галактозы<1.5> (F). Обозначьте аксиальные (a) и экваториальные (e) ОН группы. Укажите более стабильный конформер.

д) Сколько изомеров-ацетонидов может образоваться из этого соединения? Сколько различных креслоподобных конформеров существует для данных ацетонидов?

е) Нарисуйте проекцию Хеурса L-галактозы<1.5>.

Задача 22

В наше время ископаемые топливные ресурсы являются наиболее важными источниками энергии для человека. Их использование вызывает две основные проблемы. Во-первых, производство энергии из этих видов топлива приводит к выделению в атмосферу огромного количества диоксида углерода, что способствует глобальному потеплению. Во-вторых, природные источники ископаемых ресурсов, по оценке экспертов, истощатся через сравнительно короткий период времени. Многие ученые считают, что альтернативные источники энергии, такие как водород или метанол, смогли бы найти широкое применение как экологически более приемлемые заменители ископаемых топливных ресурсов.

Водород не является первичным источником энергии. Для его получения нужен другой источник энергии, такой, например, как ядерная или солнечная энергия. Лучше всего получать водород разложением воды.

а) Рассчитайте, сколько электрической энергии (в кДж) необходимо для производства 1 кг водорода, если электролиз воды проводят при напряжении 1.6 В с выходом 90%. Оцените этот процесс экономически, учитывая текущие цены на электричество и водород (средние цены – 0.10 евро/кДж электричества и 2 евро/кг H₂).

Хранение и транспортировка водорода связаны с дополнительными проблемами. Ключевыми характеристиками эффективности хранения и транспортировки водорода выступают объемная и массовая плотности энергии. Объемную плотность энергии определяют как максимальное количество энергии, которую может отдать носитель, отнесенное к единице его объема. Массовая плотность энергии равна максимальному количеству энергии, которую может отдать носитель, отнесенному к единице массы носителя.

б) Рассчитайте объемную и массовую плотности энергии водорода при атмосферном давлении и 298 К (водород считайте идеальным газом при этих условиях).

Водород часто транспортируют в баллонах при давлении 200 бар. Газовый баллон, изготовленный из стали (плотность 7.8 г/см³), имеет полезный объем 50 дм³. Масса пус-

того баллона 93 кг. При указанном давлении водород не подчиняется закону идеального газа. Гораздо лучше при этих условиях его состояние описывается уравнением Ван-дер-Ваальса

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

где p – давление, V_m – молярный объем, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, a и b – постоянные, характерные для данного газа. Для водорода $a = 2.48 \cdot 10^{-2} \text{ Па} \cdot \text{м}^6 \cdot \text{моль}^{-2}$, $b = 2.66 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$. Сжатый водород перевозят только в баллонах.

в) Оцените объемную и массовую плотности энергии сжатого водорода.

Водород можно хранить и в составе гидридов. NaBH_4 – перспективное в этом отношении вещество, так как водород получают из него реакцией с водой в присутствии катализатора.

г) Какое количество вещества (моль) водорода получается из 1 моль NaBH_4 ?

Так как вода доступна везде, ее не нужно перевозить вместе с гидридом.

д) Рассчитайте объемную и массовую плотности энергии NaBH_4 как источника водорода. Плотность гидрида 1.07 г/см^3 .

Интересно сравнить полученные вами данные с характеристиками других обычных источников энергии.

е) Рассчитайте объемную и массовую плотности энергии для следующих источников энергии:

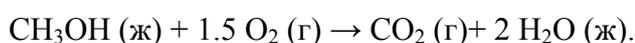
- I. Графит как модель угля. Рассчитайте плотности, исходя из того, что длина связи в графите равна 145.6 пм , а расстояние между слоями 335.4 пм .
- II. н-Октан (C_8H_{18}) как модель бензина. Его плотность равна 0.70 г/см^3 .
- III. Метанол, использование которого вместо водорода было предложено в 1994 г. Нобелевским лауреатом György Oláh. Плотность метанола 0.79 г/см^3 .
- IV. Никель-металлогидридная батарейка АА емкостью $1900 \text{ мА} \cdot \text{ч}$ при напряжении 1.3 В . Батарейка имеет форму цилиндра (диаметр 14.1 мм , высота 47.3 мм), масса 26.58 г .
- V. Вода как источник водорода в воображаемом термоядерном реакторе, превращающем ^1H в ^4He .
Относительные атомные массы равны $A_r(^1\text{H}) = 1.00782$, $A_r(^4\text{He}) = 4.00260$.

Водород мог бы также храниться в виде замороженной жидкости при очень низкой температуре. Плотность жидкого водорода при температуре кипения ($-253 \text{ }^\circ\text{C}$) равна 0.071 г/см^3 .

ж) Рассчитайте объемную и массовую плотности энергии жидкого водорода.

з) Каковы преимущества использования жидкого метанола вместо водорода в гипотетической экономике будущего?

Метанол можно использовать для получения энергии в метанольных топливных элементах. Суммарная реакция в элементе:



и) Запишите уравнения реакций, происходящих на катоде и на аноде.

к) Какое максимальное напряжение может давать метанольный топливный элемент при 25 °С?

л) Метанольный топливный элемент лучше всего работает при 120 °С. При этой температуре потенциал ячейки равен 1.214 В. Сравните это значение с тем, которое вы рассчитали.

Термодинамические данные при 298 К:

H ₂ O(ж)	$\Delta_f H^\circ = -286$ кДж/моль	O ₂ (г)	$S^\circ = 205$ Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
H ₂ O(г)	$\Delta_f H^\circ = -242$ кДж/моль	CO ₂ (г)	$\Delta_f G^\circ = -394.4$ кДж/моль
H ₂ O(ж)	$S^\circ = 70$ Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	C ₈ H ₁₈ (ж)	$\Delta_f G^\circ = 6.4$ кДж/моль
H ₂ O(г)	$S^\circ = 189$ Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	CH ₃ OH(ж)	$\Delta_f G^\circ = -166.3$ кДж/моль
H ₂ (г)	$S^\circ = 131$ Дж моль ⁻¹ К ⁻¹		

Задача 23

Большинство элементов с кислородом образуют оксиды, в которых степень окисления кислорода равна -2. На первый взгляд, поразительным противоречием представляется тот факт, что некоторые щелочные металлы – сильнейшие восстановители – сгорают в воздухе, давая пероксиды и надпероксиды, обладающие свойствами довольно сильных окислителей. Почему кислород только частично восстанавливается в этих реакциях? Чтобы выяснить это, начнем с рассмотрения основных свойств химических элементов.

щелочной металл	Li	Na	K
$\Delta_{\text{исп}}H$, кДж/моль	148	99	79
Энергия ионизации, кДж/моль	520	496	419
Ионный радиус для M ⁺ , пм	76	102	138

а) Объясните изменение энергии ионизации в ряду металлов.

Анион кислорода	O ²⁻	O ₂ ²⁻	O ₂ ⁻
$\Delta_f H$, кДж/моль	904	553	-43
Ионный радиус, пм	140	173	158

б) Энтальпия образования свободных ионов резко возрастает в ряду надпероксид→пероксид→оксид. Почему?

Мы знаем энергию, необходимую для превращения атомов в отдельные ионы. Сколько энергии выделяется при образовании этими ионами ионной кристаллической решетки? Энергию ионной решетки можно оценить по уравнению Капустинского. В простейшей форме оно имеет вид:

$$\Delta U(\text{решетки}) = -107000 \frac{\nu |z_+| |z_-|}{r_+ + r_-} \text{ кДж/моль},$$

где ν – суммарное число ионов в эмпирической формуле, Z_+ и Z_- – заряды индивидуальных ионов, r_+ и r_- – ионные радиусы в пм.

в) Рассчитайте мольные энергии решеток для оксидов, пероксидов и надпероксидов трех первых щелочных металлов.

Рассчитайте количество энергии, которая выделяется в каждой из девяти возможных реакций образования оксидов, пероксидов и надпероксидов указанных щелочных металлов. Во всех случаях считайте, что 2 моль твердого щелочного металла реагируют с кислородом, давая единственный продукт реакции.

Такое упрощенное рассмотрение не должно привести к точным значениям энтальпий образования. Однако оно корректно отображает основные факторы, влияющие на протекание указанных реакций, даже без явного учета изменения энтропии. Если расчеты не содержат ошибок, ваши выводы будут согласовываться с экспериментальными данными.

г) Какой продукт наиболее энергетически выгоден в реакции каждого из щелочных металлов с избытком кислорода?

д) Объясните, учитывая основные факторы, почему состав основных продуктов меняется при движении вниз по группе IA. Какие продукты, по вашему мнению, получатся при реакции Rb и Cs с кислородом?

е) Значит ли это, что пероксиды и надпероксиды, которые являются сильными окислителями, не могут быть восстановлены одним из самых мощных восстановителей, металлическим калием?

Рассмотрим остальные элементы периодической системы. Большинство ионных оксидов содержит многозарядные катионы сравнительно малого размера. Такие свойства катионов существенно повышают энергию решетки.

ж) Щелочные металлы в этом отношении отличаются от остальных. Почему?

з) Рассмотрим катион металла M^{2+} с радиусом 100 пм (катионы большинства металлов имеют меньший радиус). Сравните энергии решетки для оксида и пероксида этого металла. Какие продукты, по вашему мнению, получатся при реакции данного металла с кислородом?

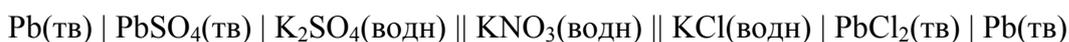
и) Только один из нерадиоактивных металлов IIА группы может образовать пероксид при нагревании на воздухе при атмосферном давлении. Какой это металл? Оцените предельный размер его катиона, основываясь на нашей модели.

к) Как очень сильная восстановительная способность щелочных металлов, так и тот факт, что некоторые из них не до конца восстанавливают кислород при горении на воздухе, обусловлены одной и той же причиной. Какая это причина?

Задача 24

Рассмотрим три гальванических элемента.





- а) Запишите уравнения реакций, протекающих в этих элементах.
- б) Рассчитайте стандартные электродные потенциалы гальванических элементов при 25 °С, основываясь на термодимических данных.
- в) Запишите уравнения полуреакций, происходящих на катодах и анодах указанных гальванических элементов, при условии, что измеренные э.д.с. элементов равны стандартным электродным потенциалам.
- г) Рассчитайте константы равновесия реакций, протекающих в элементах.
- д) Как меняется э.д.с. при изменении температуры?

«Тепловая эффективность» – это максимальное теоретическое отношение электрической работы, совершенной за счет энергии элемента, к соответствующему изменению энтальпии.

е) Каковы значения тепловой эффективности указанных элементов? Какие выводы можно сделать из анализа рассчитанных значений тепловой эффективности?

Термодимические данные при 25°С:

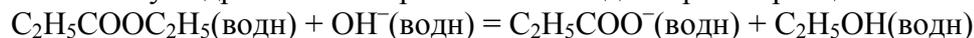
	$\Delta_f H^\circ / \text{кДж моль}^{-1}$	$S^\circ / \text{Дж моль}^{-1} \text{K}^{-1}$
Cl ₂ (г)	0.0	223.1
H ₂ (г)	0.0	130.7
HCl(водн)	-167.2	56.5
K ₂ SO ₄ (водн)	-1414.0	225.1
KCl(водн)	-419.5	159.0
Pb(тв)	0.0	26.4
PbCl ₂ (тв)	-359.4	136.0
PbSO ₄ (тв)	-920.0	148.5

Задача 25

Вы возглавляете межзвездную экспедицию на далекую планету. К сожалению, прибытие космического корабля инициирует реакцию разложения атмосферы, кинетика которой описывается законом первого порядка с периодом полупревращения 13 часов. Все должны покинуть планету к моменту, когда останется только 13% исходной атмосферы.

а) Сколько времени имеет экипаж до эвакуации?

Рассмотрим кинетику гидролиза этилпропионата в водном растворе щелочи:



Измерили начальные скорости этой реакции при различных концентрациях:

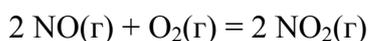
$[\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5]$	$[\text{OH}^-]$	Начальная скорость (ммоль дм ⁻³ с ⁻¹)
0.045	0.300	1.09
0.090	0.300	2.15
0.090	0.150	1.11

б) Определите порядки реакции по реагентам, кинетическое уравнение и константу скорости реакции.

Начальная скорость реакции удваивается при изменении температуры от 25°C до 42°C при тех же начальных концентрациях реагентов.

в) Чему равна энергия активации?

Кинетика реакции



подчиняется следующему кинетическому уравнению: $r = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$

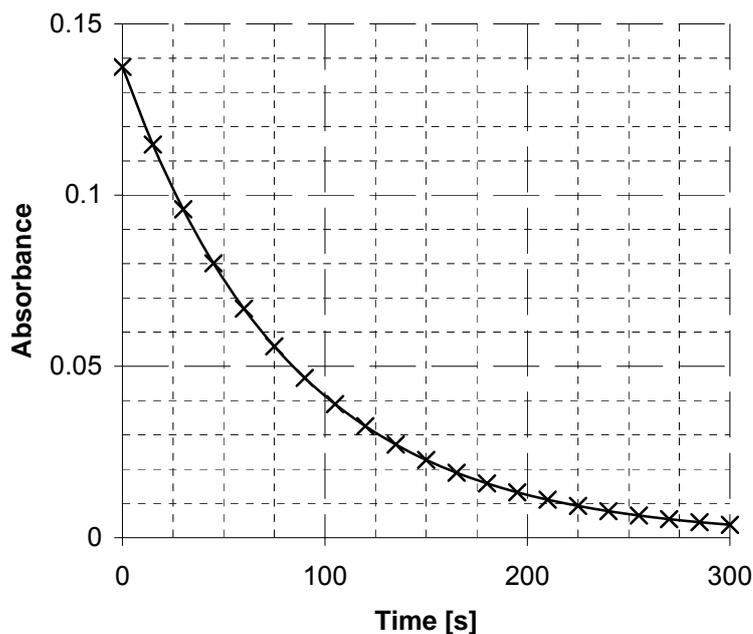
г) Объясните, как изменится скорость реакции при следующих изменениях концентраций:

- I. $[\text{O}_2]$ увеличивается в 4 раза
- II. $[\text{NO}]$ увеличивается в 4 раза
- III. $[\text{NO}]$ уменьшается в 2 раза
- IV. $[\text{O}_2]$ уменьшается в 2 раза, а $[\text{NO}]$ увеличивается в 4 раза
- V. $[\text{NO}]$ уменьшается в 2 раза, а $[\text{O}_2]$ увеличивается в 4 раза

Начальная скорость вышеприведенной реакции не изменяется при увеличении температуры от 460°C до 600°C и уменьшении в два раза всех начальных концентраций.

д) Чему равна энергии активации?

Разложение вещества по кинетическому закону первого порядка было изучено с помощью спектрофотометрии. В кювету длиной 0.99 см поместили раствор с начальной концентрацией 0.015 моль/дм³ и измеряли светопоглощение (оптическую плотность) раствора. При выбранной длине волны свет поглощает только данное вещество. Зависимость светопоглощения от времени представлена в таблице.



е) по графику:

- I. рассчитайте коэффициент молярного поглощения;

- II. рассчитайте начальную скорость и константу скорости реакции;
- III. рассчитайте период полупревращения по константе скорости;
- IV. объясните, согласуется ли рассчитанный вами период полупревращения с приведенным графиком;
- V. рассчитайте время, необходимое для превращения 99% и 99.99% реагента в продукты.

Задача 26

Озон, находящийся в верхних слоях атмосферы (в стратосфере), защищает нас от вредного ультрафиолетового солнечного излучения. С другой стороны, озон в нижних слоях атмосферы (в тропосфере) наносит вред дыхательной системе человека и растений, являясь сильным окислителем.

Образование озона в городском воздухе происходит преимущественно по следующему двухступенчатому механизму:



Первая реакция представляет собой фотолиз NO_2 , обычного загрязнителя городского воздуха (обратите особое внимание на то, что в константу k_1 входит интенсивность солнечного излучения, усредненная по солнечным дням). Образовавшийся атом кислорода реагирует во второй реакции с молекулярным кислородом, давая озон. В условиях атмосферы реакция (2) на порядки быстрее реакции (1).

Примите, что в воздухе содержится небольшое количество NO_2 (скажем, 10^{-7} мольных долей), и протекают исключительно реакции (1) и (2).

а) К какому из веществ, участвующих в реакциях, можно применить принцип квазистационарных концентраций Боденштейна? Запишите алгебраическое уравнение для расчета концентрации этого реагента, которая установится после некоторого индукционного периода реакции.

б) Запишите дифференциальное и интегральное кинетические уравнения, описывающие образование озона.

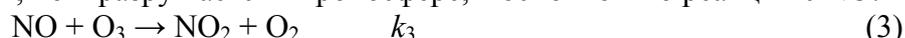
Константа скорости реакции (1) равна 0.0070 с^{-1} . Начальная концентрация NO_2 равна $2.5 \cdot 10^{12} \text{ молекул/см}^3$.

в) Чему будет равна концентрация озона через минуту?

г) Чему равен период полупревращения NO_2 ?

д) Как влияет температура на скорость образования озона? Почему?

Озон не только образуется, но и разрушается в тропосфере, в основном по реакции с NO:



Примите, что происходят реакции (1-3), а O_3 , NO и NO_2 находятся в равновесии. $k_3 = 1.8 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

е) Чему равно отношение концентраций $[\text{NO}]/[\text{NO}_2]$, если равновесная концентрация озона равна $9 \cdot 10^{11}$ молекул см^{-3} ?

ж) Как изменится это отношение при той же равновесной концентрации озона, если увеличить температуру с 10°C до 25°C ? Энергия активации реакции (3) равна 10.8 кДж/моль.

Задача 27

Бромацетон получается в реакции ацетона с бромом.

а) Напишите уравнение этой химической реакции, предполагая, что ацетон находится в избытке.

Для установления механизма реакции исследовали ее кинетику при 25°C в водном растворе, измеряя концентрацию Br_2 . Приведенная кинетическая кривая получена для следующих начальных концентраций реагентов:

$[\text{Br}_2]_0 = 0.520$ ммоль/ дм^3 , $[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_0 = 0.300$ моль/ дм^3 , и $[\text{HClO}_4]_0 = 0.050$ моль/ дм^3 .

t (мин)	0	2	4	6	8	10	12	14
$[\text{Br}_2]$ (ммоль/ дм^3)	520	471	415	377	322	269	223	173

t (мин)	16	18	20	22	24	26	28	30
$[\text{Br}_2]$ (ммоль/ дм^3)	124	69	20	0	0	0	0	0

б) Какой из реагентов находился в недостатке в этом эксперименте?

в) Каков порядок реакции по этому реагенту?

Значение времени, при котором на кинетической кривой возникает характеристическая точка разрыва, называется временем реакции. В нашем случае эта величина определялась при 25°C в водном растворе. Следующая таблица содержит время реакции, измеренное в нескольких различных экспериментах (‘ – минуты, ‘‘ – секунды):

$\frac{[\text{Br}_2]_0}{\text{ммоль}/\text{дм}^3}$	$\frac{[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_0}{\text{ммоль}/\text{дм}^3}$	$\frac{[\text{HClO}_4]_0}{\text{ммоль}/\text{дм}^3}$	Время реакции
0.151	300	50	5'56''
0.138	300	100	2'44''
0.395	300	100	7'32''
0.520	100	100	30'37''
0.520	200	100	15'13''
0.520	500	100	6'09''
0.520	300	200	4'55''
0.520	300	400	2'28''

г) Определите порядок реакции по каждому из трех реагентов.

д) Приведите уравнение для скорости реакции.

е) Каковы значение и размерность константы скорости реакции?

Один из электрохимических методов позволяет измерять намного меньшие концентрации Br_2 . Соответствующие кинетические данные (при начальных концентрациях реагентов $[\text{Br}_2]_0 = 1.80$ мкмоль/дм³, $[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_0 = 1.30$ ммоль/дм³, $[\text{HClO}_4]_0 = 0.100$ моль/дм³) представлены в таблице:

t (с)	0	10	20	30	40	50	60	70
$[\text{Br}_2]$ (мкмоль/дм ³)	1.80	1.57	1.39	1.27	1.06	0.97	0.82	0.73

t (с)	80	90	100	110	120	130	140	150
$[\text{Br}_2]$ (мкмоль/дм ³)	0.66	0.58	0.49	0.45	0.39	0.34	0.30	0.26

ж) Какой из реагентов в недостатке в этом случае?

з) Каков порядок реакции по этому реагенту?

Период полупревращения реагента в недостатке определили в нескольких экспериментах, и было обнаружено, что он не зависит от концентрации этого реагента:

$[\text{Br}_2]_0$ (мкмоль/дм ³)	$[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_0$ (моль/дм ³)	$[\text{HClO}_4]_0$ (моль/дм ³)	$t_{1/2}$ (с)
1.20	3.0	0.100	24
1.50	3.0	0.100	23
1.50	1.0	0.100	71
1.50	0.4	0.100	177
1.50	3.0	0.030	23
1.50	3.0	0.400	24

и) Определите порядок реакции по каждому из трех реагентов.

к) Приведите уравнение для скорости реакции.

л) Каковы значение и размерность константы скорости реакции?

м) Предложите детальный механизм, объясняющий результаты экспериментов.

Задача 28

Молекула ClO_2 довольно необычная, поскольку она содержит неспаренный электрон.

а) Изобразите структуру Льюиса молекулы диоксида хлора.

б) Назовите как минимум еще две устойчивые молекулы, не содержащие атомов металлов и имеющие нечетное количество электронов.

Диоксид хлора все чаще используется при обработке воды. При изучении реакции диоксида хлора с иодом в водном растворе обнаружили, что она очень сильно ускоряется при облучении светом. Конечными продуктами реакции являются хлорид- и иодат-ионы.

в) Запишите уравнение этой реакции.

Экспериментально установлено, что изменение концентрации диоксида хлора относится к изменению концентрации иода как 2.3:1.

г) Какие побочные реакции могут вызывать такое отклонение от ожидаемой стехиометрии?

д) Предложите метод, который позволит установить, какие из побочных реакций происходят в действительности.

Количественные измерения для указанной фотохимической реакции были проведены с использованием очень интенсивной галогеновой лампы. Между лампой и реактором был установлен светофильтр, который пропускал только свет в интервале длин волны 455-465 нм. Такая полоса пропускания является достаточно узкой, и световой пучок можно считать монохроматическим с длиной волны 460 нм. При длине волны света 460 нм молярный коэффициент поглощения иода $\epsilon = 740 \text{ дм}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$, тогда как поглощение диоксида хлора пренебрежимо мало. Во всех экспериментах был использован реактор объемом 25.00 см^3 , оптическая длина пути составляла 5.00 см. Реакцию изучали в кислом растворе с начальными концентрациями $[\text{I}_2]_0 = 5.1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ и $[\text{ClO}_2]_0 = 4.0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$. Также были проведены контрольные эксперименты в отсутствие некоторых реагентов. Если раствор содержал диоксид хлора в отсутствие иода, изменений не наблюдалось.

е) Доказывает ли это, что диоксид хлора фотохимически не разлагается?

Если раствор содержал иод в отсутствие диоксида хлора, наблюдалось очень медленное разложение иода, на порядки более медленное, чем в присутствии диоксида хлора. В остальных экспериментах раствор содержал оба реагента. В каждом эксперименте определяли начальную скорость убывания концентрации диоксида хлора (r_0). Первый эксперимент провели в условиях эксперимента, описанных выше. В последующих экспериментах перед фотореактором был установлен серый фильтр. Поглощение этого серого фильтра при 460 нм было измерено в независимом эксперименте. В завершающем эксперименте перед реактором была установлена стальная пластина, не пропускающая свет. Во всех экспериментах была измерена начальная скорость реакции:

	Без фильтров	Фильтр 1 $A_{460} = 0.125$	Фильтр 2 $A_{460} = 0.316$	Фильтр 3 $A_{460} = 0.582$	Стальная пластина
r_0 (нмоль $\text{дм}^{-3} \text{ с}^{-1}$)	2.51	1.97	1.40	0.93	0.37

ж) Почему скорость реакции не упала до нуля в эксперименте с металлической пластиной?

Интенсивность светового пучка измерили методом актинометрии с ферриоксалатом. Приготовили раствор $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ с концентрацией $0.00600 \text{ моль/дм}^3$ в 0.05 моль/дм^3 растворе H_2SO_4 . Светопоглощение (оптическая плотность) полученного раствора при длине волны 460 нм в 1.000 см кварцевой кювете равно 1.41. 25.00 см^3 этого раствора поместили в фотореактор. Образец облучали 30.00 минут. В растворе происходил следующий процесс:



Квантовый выход образования железа(II) равен 1.12.

После облучения отобрали 1.000 см^3 раствора и поместили его в мерную колбу объемом 5.000 см^3 . Объем раствора в колбе довели до 5.000 см^3 раствором, содержащим 1,10-фенантролин с концентрацией 0.0100 моль/см^3 и ацетатный буферный раствор (концентрация буферного раствора 0.50 моль/дм^3 , отношение концентраций ацетат/уксусная кислота 1:1). Светопоглощение (оптическая плотность) полученного раствора при 510 нм в

1.000 см кювете равно 0.3823. Молярный коэффициент поглощения комплекса $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ при длине волны 510 нм $\varepsilon = 1.10 \cdot 10^4 \text{ дм}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$; никакие другие вещества, находящиеся в растворе, не поглощают свет при этой длине волны.

з) Какова концентрация железа (II) в кювете?

и) Какое количество железа (II) образовалось при 30-минутном облучении?

к) Какова интенсивность светового потока при 460 нм (в молях фотонов/с и Вт)?

л) Определите квантовый выход в реакции диоксида хлора с иодом для обоих реагентов (диоксида хлора и иода).

Задача 29

В таблице приведены энергетические характеристики некоторых атомов и двухатомных молекул в кДж/моль:

	Энергия перехода в первое возбужденное состояние (E_{ex})	Первый потенциал ионизации (E_{I})	Второй потенциал ионизации (E_{II})	Энергия сродства к электрону (E_{A})
Na	51.1	496	4564	53.1
Hu*	100.0	200	500	250.0
Cl	29.0	1251	1148	348.0
NaCl		860		70.1

*гипотетический атом

Энергия взаимодействия между двумя точечными зарядами (q_1 и q_2), находящимися на расстоянии R друг от друга, равна

$$E = -\frac{kq_1q_2}{R}$$

где $k = 8.99 \cdot 10^9 \text{ м/Ф}$. Заряд электрона (e) равен $1.602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$.

а) Атомы Na и Cl приближаются друг к другу, находясь в газовой фазе. Найдите минимальное расстояние, на котором эти атомы еще не реагируют (перенос электрона от атома натрия к атому хлора не происходит).

б) Больше или меньше будет это расстояние, если атом Na находится в первом возбужденном состоянии? Приведите ваши расчеты.

Сравнив данные для всех элементов, можно заключить, что энергии сродства к электрону лежат в интервале 4.6–348 кДж/моль, а потенциалы ионизации – в интервале 375–2374 кДж/моль.

в) Возможна ли диссоциация двухатомной молекулы с образованием в устойчивом состоянии двух ионов? Приведите соответствующие расчеты.

г) Нейтральный атом Hu и ион Hu^+ приближаются друг к другу в газовой фазе. Прореагируют ли они? Ответ подтвердите расчетами.

ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАДАНИЯ

Участники олимпиады должны быть подготовлены к работе в лаборатории и знать правила техники безопасности.

Задача 30

Имеется 12 неподписанных водных растворов, каждый из которых содержит только одно какое-либо вещество из приведенных ниже:

$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	CaS	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	CH_3COONa	KBr	KI
NaOH	BaCl_2	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	MgSO_4	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	FeCl_3

Дополнительных реактивов у вас нет, есть только пробирки. Идентифицируйте растворы.

Задача 31

Имеются три смеси, содержащие порошкообразные твердые неорганические вещества. Они могут содержать следующие соединения:

- а) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, AgNO_3 , $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NH_4NO_3 , $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- б) ZnO , KI , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, BaSO_4 , MnO_2 , Mg
- в) CaCO_3 , NH_4I , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, TiO_2 , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

В вашем распоряжении есть дистиллированная вода, 2 моль/дм³ раствор HCl , 2 моль/дм³ раствор HNO_3 , 2 моль/дм³ раствор NH_3 , 2 моль/дм³ раствор NaOH , индикаторная бумага, пробирки и горелка Бунзена.

Определите, какие соединения содержатся в смесях, а какие нет. Запишите ход анализа и результаты. Объясните каждый вывод (как положительный, так и отрицательный). Укажите, где возможно, уравнения происходящих реакций. Учтите, что не все соединения из списков присутствуют в неизвестных образцах.

Задача 32

Имеются умеренно концентрированные (с массовой долей 5-6%) водные растворы, содержащие растворимые соединения следующих катионов с одним из распространенных анионов (хлорид, сульфат или нитрат):

NH_4^+ , Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , K^+ , Ca^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Ag^+ , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} .

- а) Отметьте цвет и pH растворов.

б) Изучите реакции этих катионов с анионами, которые используются в систематическом качественном анализе: хлорид-, сульфид-, карбонат- и гидроксид-ионами. Учтите, что некоторые сульфиды могут быть осаждены даже из кислых растворов, тогда как другие растворимы в разбавленных растворах сильных кислот; некоторые растворимы в воде, а некоторые с водой реагируют. Большинство катионов дают осадок с CO_3^{2-} . Что случится, если использовать HCO_3^- вместо CO_3^{2-} ?

Если вы не наблюдаете какую-либо реакцию при комнатной температуре, попытайтесь предсказать, произойдут ли какие-либо наблюдаемые изменения при кипячении?

в) Изучите, какие катионы реагируют с такими анионами, как нитрат, нитрит, фосфат, сульфат, перхлорат, бромид и иодид. Используйте при этом растворы той же умеренной концентрации (с массовой долей 5-6%).

г) Какие два из приведенных катионов не могут быть отделены друг от друга с использованием названных до сих пор анионов?

д) Используя изученные вами реакции, идентифицируйте пять неизвестных водных растворов. Каждый раствор был приготовлен с использованием только одного соединения, состоящего из упомянутых катионов и анионов.

Задача 33

В этом задании вам предстоит идентифицировать металл, используя комплексонометрическое титрование. ЭДТА (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, комплексон) образует устойчивые комплексы с большинством двух- и трехвалентных ионов металлов.



где М – металл, Y^{4-} – анион ЭДТА.

Комплексонометрическое титрование проводят в присутствии металлоиндикаторов. Пока в растворе присутствуют свободные ионы металла, они связываются молекулами индикатора, образуя окрашенные комплексы. В конечной точке титрования все ионы металла связываются в комплексы с ЭДТА, а все молекулы индикатора высвобождаются, и цвет раствора меняется. Таким образом, конечная точка титрования – это момент, когда добавка ЭДТА уже не изменяет окраски раствора. Титрование выполняют до получения стабильного цветового оттенка. В качестве раствора сравнения можно использовать предыдущий оттитрованный раствор.

Вам предлагается проанализировать металл и оксид металла.

Сначала образец металла растворяют в азотной кислоте. После доведения рН полученного раствора до ~2, раствор титруют раствором ЭДТА.

Во втором опыте растворяют оксид металла и титруют полученный раствор раствором ЭДТА. (Оксид готовят заранее выпариванием раствора металла в азотной кислоте с последующим прокаливанием остатка).

Работайте осторожно, многие растворы содержат концентрированную кислоту!

Титрование металла

Взвесьте 150 мг неизвестного металла и перенесите навеску в колбу для титрования. Осторожно добавьте 3 см³ концентрированной азотной кислоты под тягой. Полное растворение может занять до 10 мин. Доведите объем полученного раствора до 50 см³ и вернитесь с колбой на рабочее место. Добавьте в колбу 8 см³ 5% раствора аммиака, а потом продолжайте добавлять его по каплям до тех пор, пока содержимое колбы не начнет мутнеть вследствие образования осадка гидроксида. Немедленно добавьте 5 см³ 10% раствора азотной кислоты. Добавьте две щепотки твердого индикатора метилтимолового синего. Полученный раствор титруйте 0.0500 моль/дм³ раствором ЭДТА до появления устойчивой желтой окраски. Повторите титрование необходимое число раз.

Титрование оксида металла

Взвесьте 1.000 г оксида металла, растворите его в 5 см³ концентрированной азотной кислоты и доведите объем раствора в волюметрической колбе до 100 см³. Перенесите 20.00 см³ раствора в колбу для титрования и доведите объем дистиллированной водой до 50 см³. Добавляйте 5% раствор аммиака по каплям до появления осадка. Немедленно добавьте 5 см³ 10% раствора азотной кислоты. Добавьте две щепотки твердого индикатора метилтимолового синего. Титруйте 0.0500 моль/дм³ раствором ЭДТА до достижения устойчивой желтой окраски. Повторите титрование необходимое число раз.

а) Идентифицируйте металл на основе расчетов.

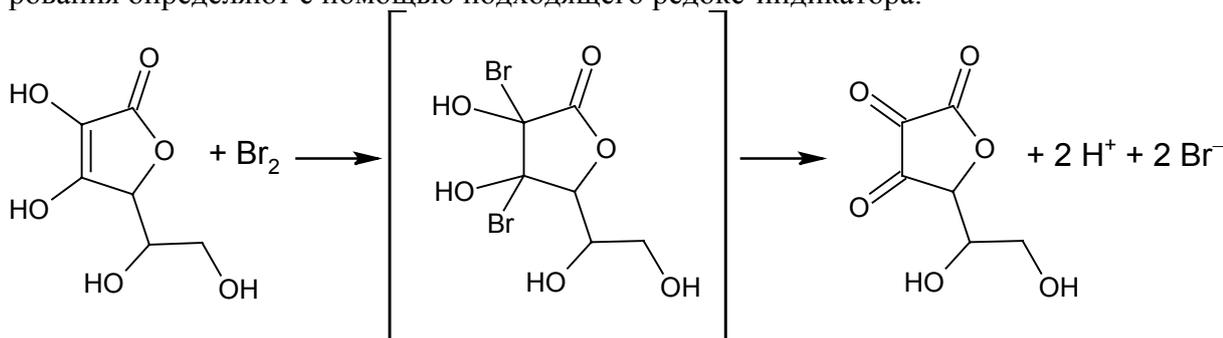
б) Приведите формулу оксида.

Примечание: высшие баллы необязательно будут присуждаться тем, кто воспроизвел теоретически ожидаемые значения.

Задача 34

Витамин С был выделен из экстрактов зеленого перца, обладающих восстановительными свойствами (1931, Szent-Györgyi). Благодаря восстановительным свойствам аскорбиновой кислоты, ее количественное можно проводить методом окислительно-восстановительного титрования. Зачастую оно удобнее кислотного-основного, особенно в случаях, когда анализируют объекты природного происхождения, содержащие другие природные органические кислоты, например лимонную.

Возможным окислителем аскорбиновой кислоты является бромат калия. Использование этого реагента для прямого титрования было предложено Гюйгу в 1872 г. В сильноокислых растворах KBrO₃ реагирует с KBr с образованием брома. Бром при титровании окисляет аскорбиновую кислоту (C₆H₈O₆) до дегидроаскорбиновой кислоты (C₆H₆O₆). Конечную точку титрования определяют с помощью подходящего редокс-индикатора.



Размельчите таблетку витамина С с несколькими каплями воды в ступке. Смойте водорастворимую часть смеси через бумажный складчатый фильтр в колбу Эрленмейера объемом 200 см^3 . Количество дистиллированной воды при этом не должно превышать 60 см^3 . Добавьте 10 см^3 раствора HCl с массовой долей 20% и приблизительно 0.2 г KBr . Сразу начинайте титровать 0.02 моль/дм^3 раствором KBrO_3 в присутствии двух капель п-этоксихризоидинового индикатора (0.2% раствор в этаноле). В конечной точке титрования раствор из красного становится бесцветным (слабо желтым).

а) Запишите уравнения образования брома из бромат- и бромид-ионов.

б) Какова масса витамина С в таблетке (в мг)?

Задача 35

Аскорбиновая кислота является достаточно хорошим восстановителем ($E^\circ = +0.39 \text{ В}$). Благодаря этому она часто используется в волюметрическом анализе. Ее можно использовать для определения различных катионов (например, Au^{3+} , Ag^+ , Hg^{2+}) и анионов (например, ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^- , VO_4^{3-} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$). При титровании аскорбиновая кислота окисляется, теряя два электрона, с образованием дегидроаскорбиновой кислоты ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$), как было показано в предыдущей задаче.

Приготовление 0.05 моль/дм^3 раствора аскорбиновой кислоты

Взвесьте приблизительно 8.9 г аскорбиновой кислоты и растворите ее в небольшом количестве воды. При этом не используйте металлические сосуды и ложки. Перенесите раствор в мерную колбу на 1 л и доведите объем до 1.000 дм^3 свежеприготовленной холодной дистиллированной водой.

Приготовление $0.00833 \text{ моль/дм}^3$ раствора $\text{K}(\text{IO}_3)_2$

Взвесьте 3.2492 г $\text{K}(\text{IO}_3)_2$ в стакане на 50 см^3 и растворите навеску в 50 см^3 дистиллированной воды. Перенесите раствор в мерную колбу на 1 л и доведите объем раствора до 1.000 дм^3 свежеприготовленной холодной дистиллированной водой.

Стандартизация 0.05 моль/дм^3 раствора аскорбиновой кислоты

Отберите пипеткой 20.00 см^3 $0.00833 \text{ моль/дм}^3$ раствора $\text{K}(\text{IO}_3)_2$ в чистую коническую колбу. Добавьте приблизительно 1 г KI и 5 см^3 2 моль/дм^3 раствора HCl . Титруйте выделившийся иод 0.05 моль/дм^3 раствором аскорбиновой кислоты. Когда цвет станет бледно желтым, добавьте 10 капель индикатора вариаминового синего (серная кислота, 0.2% по массе раствор в воде). Далее медленно добавляйте 20% раствор ацетата натрия до появления глубокой фиолетовой окраски. После этого добавьте еще 2 см^3 . Титруйте раствор медленно, пока не исчезнет глубокая фиолетовая окраска. Повторите титрование необходимое число раз.

Определение серебра в неизвестном образце

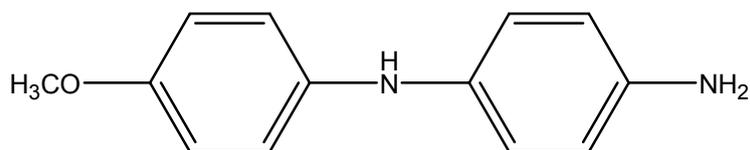
Разбавьте раствор неизвестного образца дистиллированной водой до 100 см^3 в волюметрической колбе. Отберите пипеткой 10.00 см^3 неизвестного раствора в чистую коническую колбу. Разбавьте до $50\text{-}70 \text{ см}^3$ дистиллированной водой. Нагрейте раствор до 60°C . Добавьте 1 см^3 индикатора вариаминового синего и титруйте быстро 0.05 моль/дм^3 раствором аскорбиновой кислоты. При титровании раствор необходимо активно встряхивать. Если температура падает ниже 40°C , снова подогрейте до 60°C . После исчезновения синего или фиолетового цвета индикатора и появления четко наблюдаемого серовато-белого осадка металлического серебра, прибавьте 20% раствор ацетата натрия, чтобы возобновить цвет индикатора. Потом тит-

руйте медленно, добавляя титрант по каплям, пока цвет индикатора не исчезнет. Повторите титрование необходимое число раз.

а) Запишите уравнение образования иода и титрования иода раствором аскорбиновой кислоты в методике 2.

б) Рассчитайте концентрацию приготовленного раствора аскорбиновой кислоты.

в) На рисунке



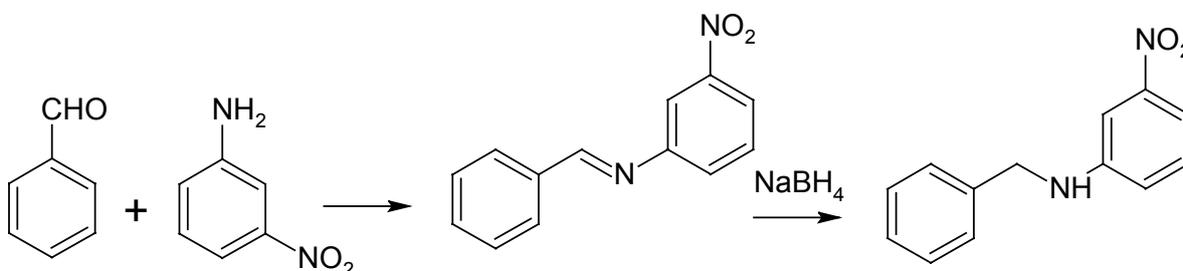
показана восстановленная форма вариаминового синего. Изобразите структуру окисленной формы, если известно, что индикатор окисляется с потерей двух электронов. Какая форма обуславливает сине-фиолетовое окрашивание?

г) Запишите уравнение реакции между аскорбиновой кислотой и ионами серебра.

д) Определите массу серебра в неизвестном образце.

Задача 36

Вам предстоит выполнить простой синтез N-бензил-3-нитроанилина в соответствии со схемой реакций:



Растворите 1.1 г *мета*-нитроанилина в 10 см³ этанола в колбе Эрленмейера объемом 25 см³ и добавьте к этой смеси 1.5 см³ бензальдегида. Дайте колбе постоять 20 минут, в течение которых периодически помешивайте ее содержимое. Перенесите колбу в водно-ледовую баню. При охлаждении выпадает твердый осадок. Соберите его с помощью воронки с фильтром из пористого стекла. Вы можете использовать фильтрат, чтобы смыть в воронку осадок, оставшийся в колбе. Так как продукт умеренно растворим в спирте, высушите его путем отсасывания. Оставьте немного сухого осадка для тонкослойной хроматографии (ТСХ).

Поместите твердое вещество в колбу Эрленмейера объемом 100 см³ и растворите его в 20 см³ этанола. Маленькими порциями медленно добавляйте к этому раствору 0.5 г NaBH₄ при постоянном помешивании. После этого продолжайте помешивать содержимое колбы еще 15 мин, а потом вылейте ее содержимое в 50 см³ воды, охлажденной до 0°C. Соберите осадок на воронке с фильтром из пористого стекла и промойте его холодной водой. Высушите продукт на воздухе и взвесьте его.

Сравните хроматографические свойства исходных материалов, промежуточного соединения и продукта. Сделайте тонкослойную хроматограмму на кремнеземной пластинке, используя смесь гексан/этилацетат (4:1) в качестве элюента. Предложите метод визуализации пятен. Охарактеризуйте чистоту промежуточного соединения и продукта.

Задача 37

До появления высокоэффективных методов, таких как хроматография или геновая инженерия, обусловивших прорыв в понимании структуры белков, анализ продуктов гидролиза белков был сложным. Было разработано несколько реагентов для селективного осаждения отдельных аминокислот из смесей, часто содержащих 20 и более различных компонентов. Одним из таких часто используемых реагентов является роданиловая кислота или ее соли, которые содержат роданиловый комплексный ион ($[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{PhNH}_2)_2]^-$). Данное задание демонстрирует применение этого реагента.

Роданилат аммония

В колбе объемом 100 см^3 смешайте 5 г $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 5.8 г тиоцианата калия и 5 см^3 воды и нагревайте ее на водяной бане с температурой 80°C в течение 10 минут. Добавьте под тягой 5 см^3 анилина и продолжайте нагревание в течение 60 минут. Затем разбавьте содержимое 50 см^3 воды и добавьте 10 см^3 ледяной уксусной кислоты. Подержите смесь на водно-ледовой бане 10 минут, время от времени потирая стенки колбы стеклянной палочкой. Отфильтруйте выделившийся пурпурный осадок на фильтре из пористого стекла и промойте его водой.

Растворите осадок в колбе в 20 см^3 метанола. Отфильтруйте нерастворившиеся примеси. К раствору добавьте 10 см^3 концентрированного раствора аммиака и 50 см^3 воды. Соберите осадок на фильтре, промойте его водой и высушите в открытой чашке Петри.

Реакция роданилата аммония с аминокислотами

Растворите в стакане 0.35 г пролина в 15 см^3 водного раствора HCl с концентрацией 0.25 моль/дм^3 . В другом стакане растворите 1.5 г роданилата аммония в 20 см^3 метанола. Смешайте два раствора. Отфильтруйте осадок на стеклянном фильтре. Промойте его тремя порциями дистиллированной воды по 10 см^3 . Высушите продукт в открытой чашке Петри.

Тонкослойная хроматография

Растворите приблизительно по 10 мг аланина, пролина, фенилаланина и глутаминовой кислоты (отдельно) в 1 см^3 воды. Дополнительно приготовьте смешанный раствор, смешав четыре стандартных раствора. В отдельной пробирке смешайте по 0.1 см^3 этих растворов с 0.1 см^3 раствором роданилата аммония (5% в метаноле). Отфильтруйте эти растворы на маленькой воронке с бумажным фильтром. Проанализируйте растворы методом ТСХ на кремнеземных пластинках. Приготовьте элюент, смешав 50% уксусную кислоту и *n*-бутанол. Проявите пятна нингидрином. Нингидрин – селективный реагент на аминокислоты. Погрузите приготовленные и высушенные пластинки в 0.5% раствор нингидрина в ацетоне, высушите пластинки и прогрейте их недолго феном. Не допускайте контакта реагента с кожей, так как при попадании на кожу возникает устойчивая фиолетовая окраска. Используйте пинцет!

Проанализируйте полученные результаты и объясните их.