

Задачи украинской студенческой олимпиады (2002 г.)

1. **“От геометрии к растворимости”**. В таблице даны растворимости галогенидов меди в воде и межатомные расстояния в кристаллах соответствующих солей, которые содержат деформированные октаэдры CuX_6 .

CuX_2	Растворимость, г/100 г воды	$r(\text{Cu-X}), \text{Å}$		с, моль/кг
		аксиальный	экваториальный	
CuF_2	3.5	2.27	1.93	
CuCl_2	74.5	2.95	2.30	
CuBr_2	126.8	3.18	2.40	

а) Заполните последний столбик таблицы молярностями насыщенных водных растворов солей.

б) Учитывая, что ионный радиус Cu^{2+} при координационном числе (КЧ) 6 равен 0.87 Å , а также исходя из средних значений межатомных расстояний, вычислите ионные радиусы галогенов при КЧ 6.

в) Сравните результаты, полученные Вами в ответах на вопросы (а) и (б). Какое известное эмпирическое правило относительно растворимости солей в воде иллюстрируется этими данными?

г) Какие вещества, что содержат медь или железо, используются для демеркуризации? Благодаря каким процессам это возможно?

2. **“Чистая вода”**. По международным стандартам контроля качества воды ISO 16590:2000 содержание ртути определяют методом беспламенной атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС). Ртуть восстанавливают хлоридом олова (II) в кислой среде, отганяют из раствора и струей инертного газа переносят на поверхность золото-платиновой сетки. Дальше сетку быстро нагревают до $600 \text{ }^\circ\text{C}$, и десорбированную ртуть струей газа-носителя переносят в кювету для ААС. Измеряют поглощение света при длине волны 253.7 нм . Метод пригоден для определения ртути в грунтовых, поверхностных или сточных водах в диапазоне концентраций от 0.01 мкг/л до 1 мкг/л .

а) Почему при отборе пробы воды для анализа рекомендовано заполнять этой водой доверху посуду, куда предварительно внесено небольшое количество стабилизирующего раствора, что содержит $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и HNO_3 ? Из какого материала должна быть посуда для отбора пробы?

б) С какой целью перед определением ртути пробу воды вываривают: нагревают в течении 2 часов, добавив на 100 мл пробы 15 мл раствора $KMnO_4$, 1 мл конц. HNO_3 , 1 мл конц. H_2SO_4 и 15 мл раствора $K_2S_2O_8$?

в) Какую роль играет золото-платиновая сетка? Как изменяются характеристики анализа при использовании прибора без сетки, в котором поток газа-носителя с парами ртути попадает непосредственно в кювету для спектрометрии?

г) 100 мл анализируемой воды обработали надлежащим образом, развели до объема 250 мл и отобрали 4 аликвоты по 50 мл. Каждую аликвоту поместили в отдельную реакционную колбу. Во вторую, третью и четвертую колбы добавлено 0,5 мл, 1,0 мл и 1,5 мл стандартного раствора с массовой концентрацией ртути(II) 10 мкг/л. Во все колбы был добавлен восстановитель, и объемы растворов доведены деионизированной водой до 100 мл. После восстановления ртути и перенесения ее паров в спектрометрическую кювету измерены высоты пиков, которые равны (в условных единицах):

1 колба – 3.6; 2 колба — 6.7; 3 колба — 9.6; 4 колба — 12.5.

Соответствует ли содержание ртути в воде, которую анализировали, нормативам по питьевой воде? (ГДК ртути 0.5 мкг/л).

3. **“Галогены”**. При 298 К стандартная константа равновесия реакции



$K_a = 0.164$. Известны стандартные энтальпии образования и теплоемкости при постоянном давлении:

	$I_2 (\text{тв.})$	$Br_2(\text{газ})$	$I\text{Br} (\text{газ})$
$\Delta_f H^0, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	0	30.68	40.76
$c_p, \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	55.59	36.78	36.37

Теплоемкости постоянны в интервале температур 0–400 К.

а) Объясните, почему приведенная в таблице энтальпия образования йода равна нулю, а энтальпия образования брома – нет?

б) В сосуд, где находится избыток I_2 , добавляют $Br_2(\text{газ})$. Давление и температуру поддерживают постоянными (1.656×10^4 Па та 298 К). Рассчитайте равновесные парциальные давления Br_2 и $I\text{Br}$ (давлением паров йода можно пренебречь).

в) Определите стандартную константу равновесия K_a и константу равновесия K_p при 398 К.

4. "Speed". Изучается кинетика взаимодействия веществ А и В. При большом избытке В время полупревращения А составляет:

- 238 с при начальной концентрации А 2 моль/л;
- 80 с при начальной концентрации А 6 моль/л.

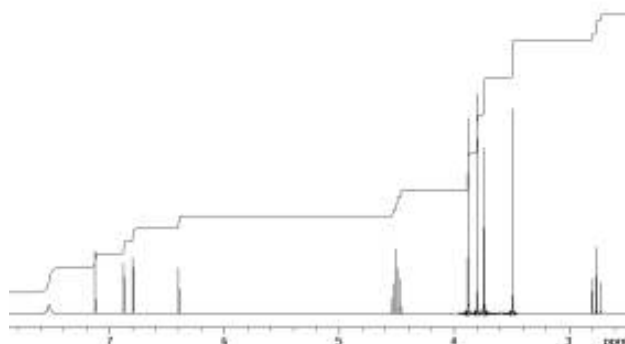
Аналогичные эксперименты при стехиометрическом соотношении реагентов дали следующие результаты:

- 104 с при начальной концентрации А 2 моль/л;
- 103 с при начальной концентрации А 6 моль/л.

- а) Найдите порядок реакции;
- б) предложите схему реакции, совместимую с приведенными результатами;
- в) рассчитайте константу скорости для этой схемы;
- г) можно ли сказать, какой избыток реагента В был взят в первом случае?

Подсказка: для кинетического уравнения $\frac{dx}{dt} = -kx^n$ формула для периода полупревращения имеет вид $t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)x_0^{n-1}}$ (n – порядок; x_0 – начальная концентрация).

5. Американские химики Phillips S. и Castle R. для синтеза соединения А, аналога природного алкалоида нитидина, использовали в качестве исходных соединений реактивы В ($C_9H_9NO_5$) и С ($C_{10}H_{11}NO_5$) компании Aldrich – вещества желтого цвета. Их эквимольная смесь в спиртовом растворе в присутствии HCl при выдерживании на протяжении суток дала вещество D ($C_{19}H_{18}N_2O_9$) красного цвета, гидрирование которого на палладии привела к целевому соединению А, про последнее известно, что оно: 1) имеет оранжевый цвет; 2) по данным элементного анализа содержит 66.65 % С, 6.48 % Н, 8.18 % N; 3) его масс-спектр содержит молекулярный ион с m/z 342, а спектр ПМР схематически приведен на рисунке (см. ниже).



Известно также, что соединения В и С имеют почти одинаковую структуру, оба в результате взаимодействия со спиртовым раствором 2,4-динитрофенилгидразина образуют вещества красного цвета, но соединение В дает реакцию серебряного зеркала, соединение С при действии раствора I_2 дает желтый осадок с характерным запахом.

а) Установите строение соединений В и С, и объясните реакции на функциональные группы.

б) Какая реакция проходит между соединениями В и С в условиях кислотного катализа? Запишите механизм образования соединения D.

в) Какую эмпирическую формулу имеет соединение А? Какие выводы о структуре соединения дают данные спектра ПМР? Предложите ее структуру.

6. К жидкому аммиаку постепенно добавили натрий, потом ацетилен и бензальдегид. После упаривания аммиака, гидролиза и нейтрализации выделился продукт А, в ИК спектре которого присутствует широкая интенсивная полоса валентных колебаний гидроксигруппы при 3420 см^{-1} , узкая интенсивная полоса валентных колебаний ацетиленовой СН-связи при 3330 см^{-1} и полосы малой интенсивности валентных колебаний тройной связи $C\equiv C$ при 3120 см^{-1} .

При взаимодействии 0.05 моль вещества А с 0.1 моль амида натрия в эфирном растворе, аммиак, который выделяется, поглотили 0.05 М раствором серной кислоты. Через 12 часов полнота реакции металлирования, определенная по расходу серной кислоты, асимптотично приближается к 50 %. Для идентификации натриевого производного (В) в реакционную смесь добавили 0.1 моль ацетилхлорида. После экстракции получили единственное соединение С, ИК спектр которой по сравнению со спектром соединения А не содержит полосы при 3420 см^{-1} , но имеет новую интенсивную полосу при 1740 см^{-1} , что была отнесена к валентным колебаниям эфирной карбонильной группы.

После обработки соединения А 75 %-ным раствором муравьиной кислоты получили соединение D с характерным запахом корицы, молекулярная масса которого по данным масс-спектра идентична молекулярной массе соединения А, однако их ИК спектры резко отличаются. Полосы поглощения при 3420 , 3330 и 2120 см^{-1} исчезают, а вместо них появляется другая – при 1675 см^{-1} , которая была отнесена к валентным

колебаниям конъюгированной (!) карбонильной группы. Вещество D восстанавливает аммиачный раствор оксида серебра (дает реакцию серебряного зеркала).

а) Какое строение имеет соединение А? Объясните механизм его образования.

б) Установите строение соединений В и С и объясните стехиометрию металлирования продукта А.

в) Предложите структуру соединения D и механизм ее образования.

7. "Спектры ЭПР".

а) Опишите форму спектра ЭПР радикала, который содержит одно ядро азота-14 (спин ядра 1) с константой сверхтонкого взаимодействия 1.03 мТ и два эквивалентных протона (спин протона 1/2) с константой сверхтонкого взаимодействия 0.35 мТ. Предскажите соотношение интенсивностей линий спектра.

б) Опишите форму спектра ЭПР радикала этила CH_3CH_2 с константами сверхтонкого взаимодействия $a(\text{CH}_2) = 0.224$ мТ и $a(\text{CH}_3) = 0.268$ мТ. Предскажите соотношение интенсивностей линий спектра.

8. "Большая калория".

а) Яблоко массой 120 г имеет калорийность 62 Кал. Полагая, что эта калорийность полностью обусловлена углеводами, вычислите массовую долю воды в яблоке.

б) В одном фунте ядер земляных орехов содержится 214 г углеводов, 146 г жиров и 79 г белков. Вычислите калорийность порции орехов весом 50 г. Какое количество ядер земляных орехов потребовалось бы ежедневно человеку с суточной потребностью в энергии 2600 Кал, если бы он питался только ими?

в) Глицерин имеет теплоту образования -666 кДж/моль. Это вещество образуется в организме в процессе расщепления жиров; в результате метаболизма (обмена веществ) оно, в конце концов, превращается в CO_2 (г) и H_2O (ж). Вычислите количество энергии в кДж и Кал, которое выделяется в результате полного метаболизма 10.0 г глицерина при температуре 37°C .

Для решения задачи используйте следующие данные:

1 Кал (так называемая «Большая калория») = 1 ккал; 1 кал = 4.184 Дж; 1 кг = 2.205 фунта.

Полное окисление (до CO_2 (г) и H_2O (ж).) 1 г жиров дает энергию, равную 9.3 Кал; 1 г углеводов – 4.2 Кал; окисление 1 г белков до мочевины – 4.2 Кал.

$$\Delta_f H_{298, CO_2(g)}^0 = -94.051 \quad \text{ккал/моль}$$

$$\Delta_f H_{298, H_2O(l)}^0 = -58.021 \quad \text{ккал/моль}$$

$$C_{p, 298, CO_2(g)} = 44.14 + 9.04 \cdot 10^{-3} T - 8.53 \cdot 10^{-5} / T^2 \quad \text{Дж/моль} \cdot \text{K}$$

$$C_{p, 298, H_2O(l)} = 75.31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

$$C_{p, 298, \text{глицерина}} = 223 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

(bestnet.ua/chemistry/index.html, перевод с украинского)