

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:

	$I_2 (\text{тв.})$	$Br_2(\text{газ})$	$IBr (\text{газ})$
$\Delta_f H^0, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	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 IBr (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.

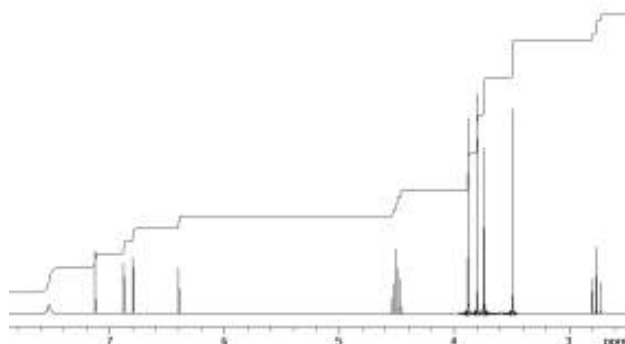
Аналогичные эксперименты при стехиометрическом соотношении реагентов дали следующие результаты:

- 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)