

ЗАДАЧИ ОТБОРОЧНЫХ СОРЕВНОВАНИЙ

8 апреля 2004, Тарту

1. Навеску массой 12,2 грамма растворили ровно в 100 граммах воды. После отделения нерастворимых примесей объем раствора составил 104 см³ (**A**). В растворе **A** были только ионы Na⁺, K⁺ и Cl⁻. После выпаривания досуха 5,00 мл раствора **A** масса сухого остатка была 0,543 г. К 10,0 мл раствора **A** прибавили раствор AgNO₃, образовалось 2,53 г осадка (143,32 г/моль).

a) Рассчитать процентное содержание нерастворимых примесей в навеске.

b) Рассчитать, сколько процентов **i)** каменной соли (NaCl, 58,44 г/моль) и **ii)** сильвинита (NaCl–KCl, 133,0 г/моль) было в навеске.

c) Для раствора **A** написать проходящие в начале электролиза **i)** суммарное уравнение реакции, **ii)** уравнение катодной реакции и **iii)** уравнение анодной реакции.

d) Рассчитать, сколько кубических дециметров каких газов образуется, если через весь раствор **A** (104 мл) в течение ровно 3 часов пропускали ток 5,00 А.

e) Для конца электролиза (пункт **d**) написать проходящие **i)** суммарное уравнение реакции, **ii)** уравнение катодной реакции и **iii)** уравнение анодной реакции. Реакций продуктов не учитывать.

2. В данной задаче приводится рецепт получения философского камня Раймунда Луллуса (1234-1315).

Возьми философского ртути (простое вещество), сожги его, пока он не станет львом. Продолжай сжигание, и образуется красный лев. Нагревай красного льва с кислым виноградным спиртом на песчаной бане, и красный лев превратится в резиновую смолу, состоящую из двух соединений философского ртути.

Под действием красного димерного(III) хлорида философский ртуть становится золотым, и философский ртуть сам образует соответствующий нерастворимый(II) хлорид. Из раствора резиновой смолы образуется под действием сильной кислоты желтое солнце.

Написать формулы соединений; в скобках приводятся молекулярные массы: **i)** философский ртуть, **ii)** лев (223), **iii)** красный лев – формула в двух возможных видах (686), **iv)** кислый виноградный спирт (60),

v) содержащаяся в резиновой смоле соль, в составе которой три молекулы кристаллизационной воды (379) и оксид (239), **vi)** красный димерный(III) хлорид (607), **vii)** хлорид философского ртути (II), **viii)** сильная кислота (128) и **ix)** желтое солнце (461).

Написать уравнения реакций: **i)** образуется лев, **ii)** образуется красный лев, **iii)** красный лев + кислый виноградный спирт + H₂O (воду осторожно выпаривают), **iv)** философский ртуть становится золотым,

v) образуется желтое солнце.

3. Для синтеза NH₃ берут исходные вещества N₂ и H₂ в мольном соотношении 1 : 3. В стандартных условиях энтальпия образования NH₃ равна

-45,9 кДж·моль⁻¹ и энтропии веществ N₂, H₂ и NH₃ равны соответственно 191,6, 130,7 и 192,8 Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

a) Рассчитать константу равновесия K_p в стандартных условиях. Оцените, является теоретический выход NH₃ низким, средним или высоким.

b) NH₃ получают в действительности при 500 °С. Рассчитать константу равновесия при этой температуре.

Даны уравнения для теплоемкости (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) веществ

$$\text{N}_2: \quad C_p = 27,3 + 5,2 \cdot 10^{-3}T$$

$$\text{H}_2: \quad C_p = 28,9 - 5,8 \cdot 10^{-4}T + 1,9 \cdot 10^{-6}T^2$$

$$\text{NH}_3: \quad C_p = 24,2 + 4,0 \cdot 10^{-2}T - 8,2 \cdot 10^{-6}T^2$$

Изменение энтропии при протекании реакции при 500 °С

$$\Delta S(773) = -222,6 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \text{ Оценить выход NH}_3 \text{ (приблизительно).}$$

c) Найти давление, при котором выход NH₃ равен 10 моль% (при температуре 500 °С).

4. Стандартный потенциал хлорного электрода равен 1,360 В и стандартный потенциал водородного электрода равен 0,000 В.

Два Pt(Pt) электрода погружены в растворы HCl одинаковой концентрации при 25 °С, где они работают как хлорный и водородный электроды. Растворы находятся в ионном контакте между собой, и над растворами давление соответственно хлора и водорода равно 1 бар.

a) Написать выражения для потенциалов обоих электродов при концентрации с. У потенциалов (E) указать, какие частицы определяют потенциал и как их нужно записать.

b) Рассчитать концентрацию соляной кислоты, в которой ЭДС данного гальванического элемента равна 1,500 В. $RT/F = 0,0257 \text{ В}$.

5. В новом методе эпоксидирования используется реагент X, который является комплексом двух веществ в молярном отношении 1:1. Для его получения фтор пропускали в раствор вода-ацетонитрил (CH₃C≡N) (соответственно 6 мл и 60 мл) при -10°С. Так как работать с фтором очень опасно, вместо него использовали коммерчески доступную газообразную смесь с азотом, которая содержит 10% фтора по объему. Для определения концентрации реагента X взяли аликвоту 2.00 мл, к которой добавили 10 мл 0.5 М раствора KI. Для титрования потребовалось 4.00 мл 0.500 М тиосульфата натрия.

a) Определите формулу реагента X, если известно, что он содержит 24.65% F.

b) Напишите уравнение реакции образования реагента X и подберите коэффициенты.

c) Напишите уравнение реакции X и иодида калия, подберите коэффициенты.

d) Исходя из результатов титрования, определите концентрацию реагента X.

e) Сколько минут нужно пропускать смесь азота и фтора со скоростью 400 мл/мин, чтобы получить раствор реагента X с такой концентрацией?

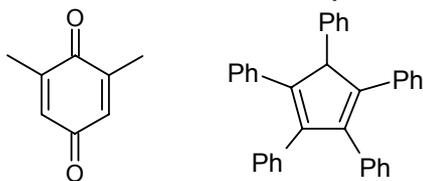
Предположите, что при смешивании жидкостей контракции не происходит, а выход реакции образования **X** равен 80%.

f) Какой атом в реагенте **X** является окислителем и какова его степень окисления?

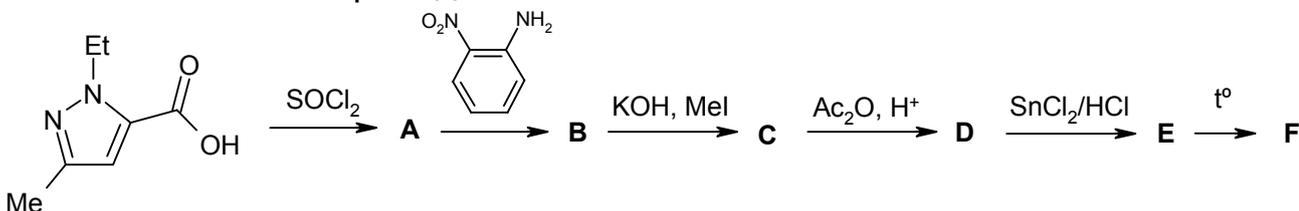
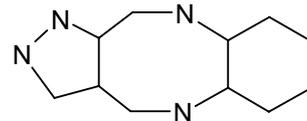
g) Нарисуйте структуры всех стереоизомеров, которые образуются при полном эпоксицировании циклооктатетраена (реагент **X** в избытке).

h) Есть ли среди этих изомеров оптически активные и почему? Если есть, то какие?

i) Используя комплекс **X**, удалось эпоксицировать даже два приведенных ниже соединения, в случае которых обычные реагенты (MCPBA, CH_3COOH) вообще не дали результата. Каковы причины столько низкой реакционной способности нижеприведенных веществ?



6. Многие соединения, содержащие гетероциклическое бензодиазоциновое ядро (см. рисунок), используются в качестве анальгетиков, транквилизаторов и антиконвульсантов. Недавно итальянские ученые синтезировали ряд новых бензодиазоциновых производных по схемам, аналогичным нижеприведенной:



a) Определите структурные формулы соединений **A**, **B**, **C**, **D**, **E** и **F**.

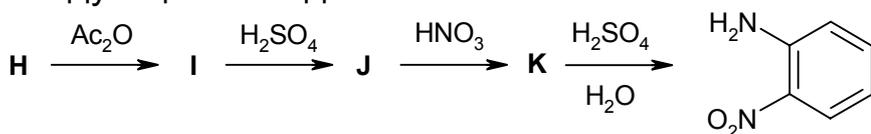
При реакции вещества **C** с водородом на Ni-катализаторе получили соединение **G**, в ^1H ЯМР спектре которого содержатся следующие сигналы: 1.31 (триплет, 3H), 1.92 (синглет, 3H), 3.15 (синглет, 3H), 4.25 (квартет, 2H), 5.35 (широкий синглет, 2H), 5.57 (синглет, 1H), 6.39-7.01 (мультиплет, 4H).

b) Определите структурную формулу соединения **G**.

c) Идентифицируйте ^1H ЯМР спектр.

d) Напишите механизм образования соединения **C**. Какой это тип реакции?

Для получения 2-нитроанилина в лаборатории можно использовать следующий метод:

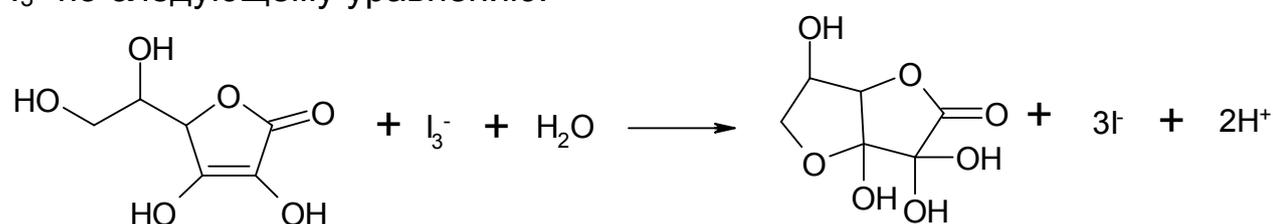


е) Определите структурные формулы соединений **H**, **I**, **J** и **K**, если известно, что в ИК-спектре вещества **K** отсутствует сильное поглощение при $\sim 1700 \text{ см}^{-1}$, которое характерно для соединения **J**.

7. Найдите подходящие реагенты, чтобы синтезировать нижеприведенные вещества из соответствующих исходных веществ.

Исходное вещество	Продукт

8. Аскорбиновая кислота, или витамин С, (далее в тексте H_2A) реагирует с I_3^- по следующему уравнению:



a) Рассчитать молярность раствора I_3^- , если 29,41 мл этого раствора реагирует с 0,1970 г H_2A .

b) На титрование таблетки витамина С (0,4242 г) пошло 31,63 мл этого же раствора I_3^- (см пункт **a**). Рассчитать содержание (в массовых процентах) H_2A в таблетке.

$E^{0'}$ нашла широкое применение вместо E^0 , например, в биохимии.

Рассмотрим полуреакцию $aA + n\bar{e} \rightarrow bB + mH^+$

Чтобы найти $E^{0'}$, мы должны привести уравнение Нернста к следующему

виду:
$$E = E^0 + \text{условия} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A]^a}{[B]^b}$$

$$E^{0'} = E^0 + \text{условия, если } pH = 7$$

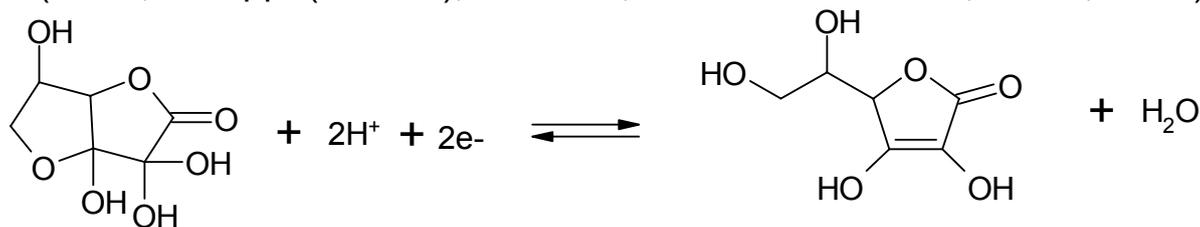
NB! Подлогаритмическое выражение содержит только формальные (аналитические) концентрации, не равновесные!

c) Вычислить, чему равны «условия»?

d) Выразить равновесную концентрацию $[H_2A]$ для слабой двухпротонной кислоты через K_1 , K_2 , $[H^+]$ и $c(H_2A)$.

e) Вычислить $E^{0'}$ для следующей реакции

($R = 8,3145$ Дж/(моль·К), $t = 25$ °С, $F = 96485$ Кл/моль, $E^0 = 0,390$ В)



$$K_1 = 7.9 \cdot 10^{-5}$$

$$K_2 = 1.6 \cdot 10^{-12}$$

f) Обозначить кислые протоны в H_2A . Какой из них кислее (pK_a меньше)?