

10 класс

Задача 10-1

Эффективный заряд ядра (Z^*), действующий на внешний электрон в атоме, определяется разностью между истинным зарядом ядра (Z) и эффектом экранирования (σ), обеспечиваемым внутренними «остовными» электронами. Эффект экранирования может быть рассчитан с помощью правил Слейтера: каждый электрон, находящийся на $(n - 2)$ слоях, оказывает экранирующий эффект, равный одному элементарному заряду; электрон, находящийся на $(n - 1)$ слоях, характеризуется экранирующим эффектом, равным 0,85 элементарного заряда; электрон, находящиеся на n слое, характеризуется экранирующим эффектом, равным 0,40 элементарного заряда. Например, эффективный заряд, действующий на валентный электрон атома кальция, равен 2,8.

- а) С учетом правил Слейтера рассчитайте эффективные заряды, действующие на последний валентный электрон в атомах элементов третьего периода, перечисленных в таблице ниже. Объясните наблюдаемые зависимости в энергии ионизации (I_1) и атомных радиусов (R) в рамках третьего периода. Рассчитайте величину потенциала ионизации атома натрия (кДж/моль), учитывая, что $1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \cdot \text{В}$, $1 \text{ Дж} = 1 \text{ Кл} \cdot \text{В}$.

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Z^*							
I_1 (эВ)	5,14	7,65	5,99	8,15	10,49	10,36	12,97
R , пкм	190	145	118	111	98	88	79

- б) Рассчитайте стандартную (при $25 \text{ }^\circ\text{C}$) мольную теплоту испарения (атомизации) натрия (кДж/моль), если известно, что $T_{\text{пл}}(\text{Na}) = 98 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}}(\text{Na}) = 883 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta_{\text{пл}}H^\circ = 113 \text{ Дж/г}$, $\Delta_{\text{кип}}H^\circ = 3580 \text{ Дж/г}$, $C_p(\text{Na}_{\text{тв.}}) = 1,22 \text{ Дж/(г} \cdot \text{K)}$, $\langle C_p \rangle (\text{Na}_{\text{ж.}}) = 1,12 \text{ Дж/(г} \cdot \text{K)}$.

Эквимольярную газообразную смесь водорода и хлора поместили в калориметрический реактор постоянного объема (10 дм^3), нагрели до $420 \text{ }^\circ\text{C}$ (давление после нагревания составило $3,8 \text{ атм}$) и взорвали. При этом выделилось $61,69 \text{ кДж}$ теплоты.

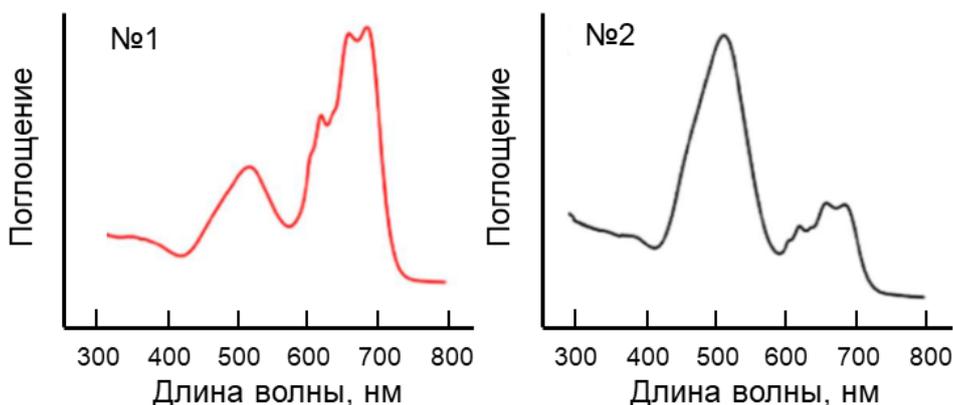
- в) Определите энергию связи $\text{Cl}-\text{Cl}$ (кДж/моль), если известно, что $E(\text{H}-\text{H}) = 437 \text{ кДж/моль}$, $E(\text{H}-\text{Cl}) = 432 \text{ кДж/моль}$. Рассчитайте стандартную энтальпию образования $\Delta_f H^\circ(\text{Cl}^\cdot)$, если сродство к электрону (энергия, выделяемая при присоединении электрона к атому) хлора составляет $3,62 \text{ эВ}$.
- г) Рассчитайте энергию кристаллической решетки хлорида натрия (кДж/моль) (энергия, выделяемая при образовании кристалла из газообразных ионов), если $\Delta_f H^\circ(\text{NaCl}_{\text{тв.}}) = -411 \text{ кДж/моль}$.

Задача 10-2

Бело-голубая керамика – разновидность искусства нанесения бело-голубых рисунков на изделия из керамики, фаянса и фарфора. Для изготовления таких изделий необходимо использовать пигменты, не выгорающие при обжиге. Таким условиям удовлетворяют соединения кобальта, придающие изделиям характерный синий цвет. Для получения пигмента **A**, имеющего синий цвет, металлический кобальт прокачивают на воздухе, причем при температуре прокачивания ниже 700 °С образуется черный порошок **B**, который при увеличении температуры прокачивания выше 900 °С переходит в темно-зеленое вещество **B**. Чтобы получить **A**, вещество **B** прокачивают с глиноземом. Если на нагретый до 900 °С порошкообразный кобальт подействовать хлором, образуется безводная соль **Г**. При растворении **Г** в воде образуется раствор розового цвета. Если же соль **Г** растворить в концентрированной соляной кислоте и нагреть, то окраска раствора изменится с розовой на синюю. При охлаждении раствора снова вернется розовая окраска. Такие переходы окраски объясняются смещением равновесия при изменении температуры между двумя кобальтсодержащими комплексными ионами. Спектры поглощения двух растворов, содержащих эти ионы, представлены ниже.



Ваза периода Великой Минской империи (Китай), середина XV века



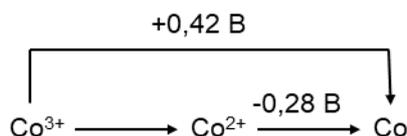
- а) Запишите уравнения реакций получения веществ **A**, **B**, **B** и **Г**, описанных в условии задачи. Запишите, равновесие между какими комплексными ионами кобальта смещается при изменении температуры раствора соли **Г** в соляной кислоте. Запишите формулы ионов, формирующих розовую и синюю окраску раствора. Укажите номер спектра поглощения иона, ответственного за

формирование синей окраски раствора. Нарисуйте распределение d -электронов в ионе кобальта в обоих окрашенных комплексных ионах.

Известно, что наиболее распространенными степенями окисления кобальта в соединениях являются +2 и +3, причем +2 значительно более устойчива. Соединения, в состав которых входит кобальт в степени окисления +3 характеризуются выраженными окислительными свойствами. Для того, чтобы перевести кобальт из степени окисления +2 в степень окисления +3, необходимо действие достаточно сильного окислителя. Например, при взаимодействии раствора сульфата кобальта(II) с бромной водой в щелочной среде в осадок выпадает коричневый осадок соединения кобальта(III).

б) Приведите уравнение реакции смешанного оксида кобальта с соляной кислотой. Приведите уравнение реакции взаимодействия раствора сульфата кобальта(II) с бромной водой в щелочной среде. Приведите схемы электронного баланса для этих реакций, укажите окислитель и восстановитель.

На диаграмме ниже приведены значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов переходов между различными степенями окисления кобальта:



в) Рассчитайте значение стандартного потенциала окисления Co^{2+} в Co^{3+} . Будут ли устойчивы гидратированные ионы Co^{3+} в водных растворах, если значение стандартного потенциала $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ В}$? Ответ подтвердите краткими рассуждениями и, если необходимо, уравнениями реакций.

Значительно легче происходит окисление Co^{2+} до Co^{3+} в присутствии лигандов, которые связывают образующиеся ионы Co^{3+} в устойчивые комплексные соединения. При различных условиях в реакции между хлоридом кобальта(II) и аммиаком могут образовываться четыре комплексных соединения различной окраски: оранжевый комплекс состава $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, красный – $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$, фиолетовый – $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$, и зеленый – $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$. При добавлении к раствору каждого из этих комплексных соединений достаточного количества раствора нитрата серебра, отношение количества AgNO_3 , вступившего в реакцию с каждым из трех комплексов, составит 1:2:3, а один комплекс в реакцию не вступит вообще.

г) Приведите химические формулы четырех образующихся комплексных соединений и соотнесите их с цветом комплекса.

Одной из причин более легкого окисления между комплексными соединениями в присутствии аммиака является снижение значения стандартного окислительно-восстановительного потенциала перехода за счет уменьшения равновесной концентрации свободных ионов Co^{2+} и Co^{3+} , не связанных в устойчивые комплексные ионы.

д) *Рассчитайте значение стандартного потенциала окисления Co^{2+} в Co^{3+} в присутствии в растворе 1 моль/дм³ аммиака, если известно, что константы нестойкости шестикоординированных аммиачных комплексов Co^{2+} и Co^{3+} равны $4,17 \cdot 10^{-5}$ и $6,17 \cdot 10^{-36}$ соответственно.*

Справочные данные. Энергия Гиббса полуреакции окисления или восстановления может быть рассчитана из соотношения

$$\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ$$

где n – число электронов, участвующих в процессе, F – постоянная Фарадея ($F = 96\,485$ Кл/моль), E° – значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала полуреакции.

Окислительно-восстановительный потенциал зависит от температуры и концентрации веществ, участвующих в окислительно-восстановительном процессе, в соответствии с уравнением Нернста:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}}$$

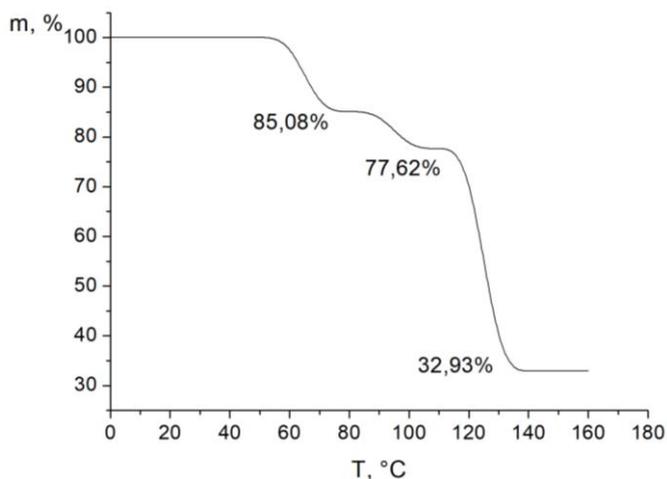
где E° – электродный потенциал в стандартных условиях, R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,314$ Дж/(моль·К)), n – число электронов, участвующих в процессе, F – постоянная Фарадея, c_{Ox} и c_{Red} – соответственно концентрации окисленных и восстановленных форм в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам.

Задача 10-3

Трехкомпонентный сплав *métal argentin* (франц.) все компоненты которого являются простыми веществами, широко используется для изготовления металлической посуды (чайников, сахарниц, подсвечников), на которые гальванически наносится слой серебра или золота. Если 10,000 г такого сплава полностью растворить в горячей концентрированной азотной кислоте, то с течением времени в реакционной смеси образуется смесь нерастворимых гидратированных оксидов непостоянного состава **A** и **B**, а третий компонент полностью растворяется в кислоте. После отделения осадков **A** и **B** и аккуратного выпаривания раствора может быть получено 0,76 г вещества **B**. Постепенный прогрев **B** приводит к ступенчатой потере массы образца. Данные об изменении массы навески **B** при нагревании представлены на рисунке.



Кофейник из сплава
métal argentin



а) *Расчетом установите состав вещества В. Рассчитайте массовую долю простого вещества, входящего в состав В, в сплаве.*

Свежеполученные осадки гидратированных оксидов А и Б успешно растворили в концентрированной соляной кислоте. Однако при попытке растворить те же осадки, но не свежеполученные, а простоявшие в растворе в течении недели, в концентрированной соляной кислоте растворился только оксид Б.

В солянокислый раствор, полученный растворением только оксида Б, добавили избыток цинкового порошка до прекращения реакции. Выделяющийся помимо водорода газ Г пропустили через кварцевую трубку, которую нагревали газовой горелкой. В результате на поверхности трубки образовался зеркальный налет простого вещества, а масса трубки увеличилась на 500 мг.

Все полученное простое вещество поместили в герметичный полностью обезвоженный сосуд объемом 0,5 дм³, заполненный хлором с давлением 102 кПа. Через некоторое время давление хлора в сосуде упало до 72,045 кПа, а после дополнительного нагревания еще до 51,96 кПа. Все измерения давления хлора проводили при 20 °С.

б) *Определите вещество Г и простое вещество, являющееся компонентом сплава. Напишите уравнения описанных в ходе эксперимента превращений. Определите массовую долю простого вещества, входящего в состав Г, в сплаве.*

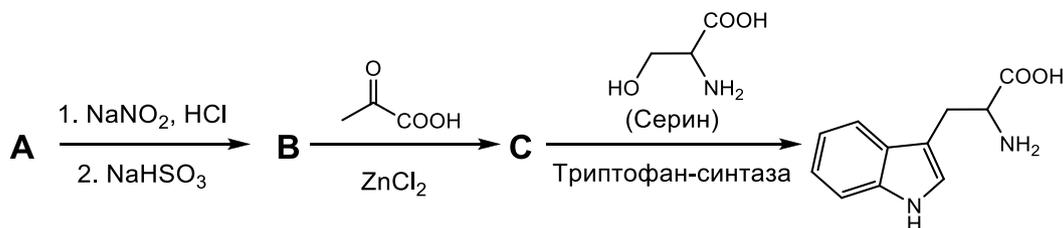
Для определения третьего компонента образец сплава массой 10,000 г мелко измельчили и выдержали в избытке холодного раствора гидроксида натрия, при этом растворился только определяемый компонент. Образовавшийся раствор перенесли в мерную колбу объемом 100 см³, довели дистиллированной водой до метки, отобрали аликвоту объемом 10 см³ и оттитровали 1 М раствором тринитрата висмута до прекращения выпадения осадка металлического висмута. На титрование затратили 5,45 см³ титранта.

в) *Установите третий компонент сплава. Объясните понижение реакционной способности нестехиометрического оксида А с течением времени. Напишите уравнения образования оксида А и описанных в ходе эксперимента превращений.*

- г) Определите минимальную массу дицианоаурата(I) калия, необходимую для полного золочения с толщиной золотого слоя, равной 20 мкм, кофейника из описанного в задаче сплава, если площадь его поверхности составляет 2550 см², а плотность золота равна 19,32 г/см³.

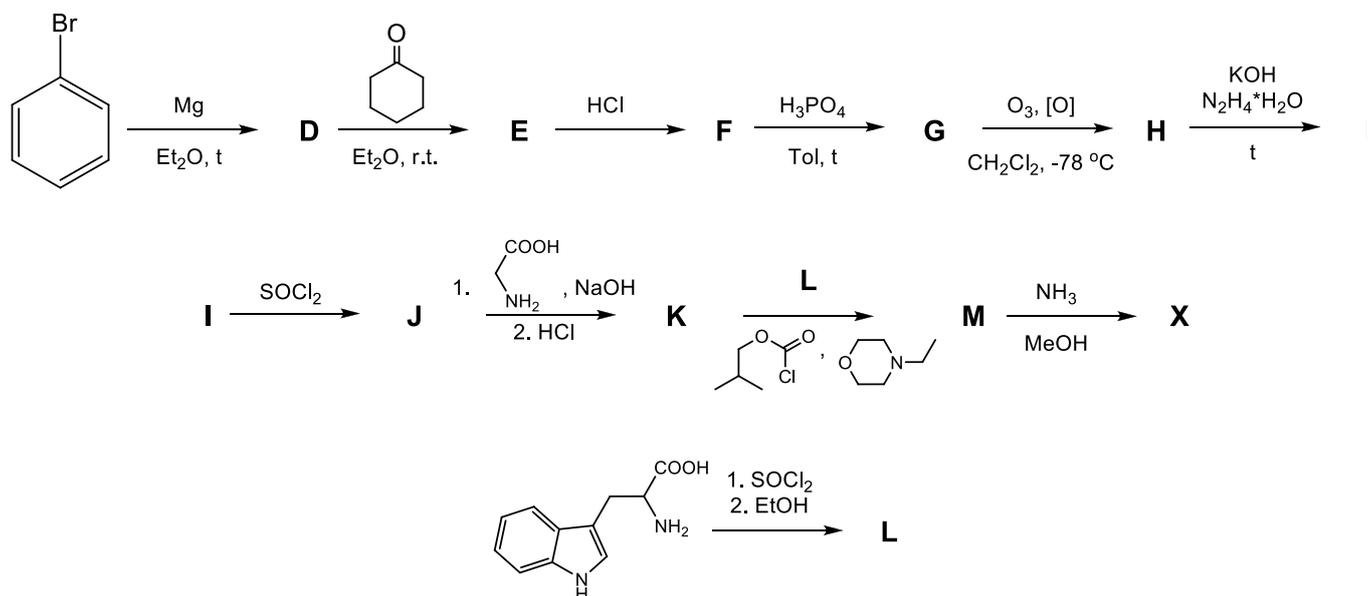
Задача 10-4

Триптофан представляет собой α-аминокислоту, которая используется в биосинтезе белков. Триптофан содержит неполярный ароматический бета-углеродный заместитель в боковой цепи, что делает его гидрофобной аминокислотой. Помимо участия в белковом синтезе, триптофан является источником образования в головном мозге серотонина, мелатонина, кинуренина, хинолиновой кислоты, играющих важную роль в регуляции поведения, настроения, когнитивных функций и сна. Схема синтеза триптофана приведена ниже.



- а) Приведите структурные формулы и названия соединений **A-C**, а также механизм реакции получения вещества **C** если известно, что вещество **B** содержит два атома азота.
- б) Приведите структурные формулы стереоизомеров триптофана в проекциях Фишера с указанием абсолютной и относительной конфигурации. Какой из стереоизомеров входит в состав природных белков?

Помимо большого количества полезных свойств, триптофан также может использоваться при синтезе действующего вещества (**X**) препарата Ранквилон®, схема синтеза которого представлена ниже. Данный препарат представляет собой оригинальное анксиолитическое лекарственное средство пептидной структуры. Анксиолитики – это психофармакологические препараты с противотревожным действием, что отражает буквальный перевод их названия – «растворение тревоги». Ранее данная группа препаратов обозначалась термином «транквилизаторы», происходящим от латинского слова *tranquillium* – «спокойствие».

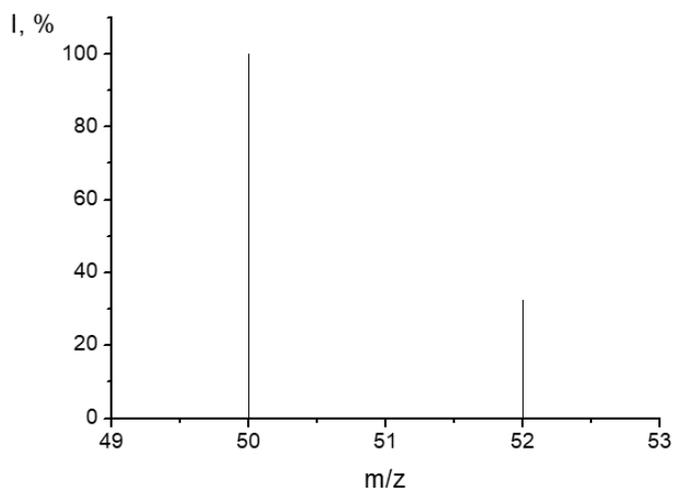


в) Приведите структурные формулы соединений **D-M**, **X**, если известно, что соединение **J** содержит 16,66 мас. % кислорода.

Задача 10-5

Масс-спектрометрия – метод анализа, основанный на ионизации молекул веществ, разделении образующихся ионов и их регистрации. Основным способ ионизации детектируемых молекул – электронный удар, который выбивает электроны из молекулы, образуя тем самым положительно заряженные ионы. В типичном масс-спектре выделяют молекулярный ион – M^+ , молекулу с положительным зарядом, полученным за счет отрыва одного электрона от нейтральной молекулы, а также фрагментарные ионы – ионы, образующиеся при распаде молекулярного иона с разрывом связей и миграцией атомов. В результате исследователь получает зависимость интенсивности, пропорциональной количеству регистрируемых ионов, от их массы, отнесенной к заряду (m/z).

Масс-детектор регистрирует очень точные относительные молекулярные массы ионов, следовательно, любой ион в спектре представлен набором пиков, близких по значению m/z , из-за наличия изотопов элементов, входящих в состав ионов. Это служит дополнительным источником информации о составе анализируемого вещества. Так, например, из-за соотношения

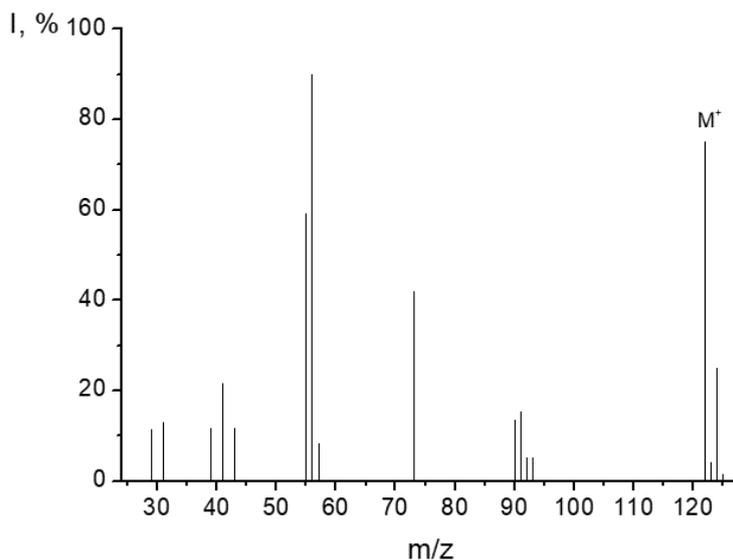


распространенности изотопов хлора $^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl} = 75,53\% : 24,47\% \approx 3:1$ область молекулярного пика хлорметана будет выглядеть так, как представлено на рисунке.

- а) Рассчитайте целочисленное соотношение интенсивностей и значения m/z области молекулярного пика дихлорметана. Схематично приведите спектр области молекулярного пика.
- б) Рассчитайте целочисленное соотношение интенсивностей и значения m/z области молекулярного пика бромметана и дибромметана ($^{79}\text{Br} \cdot ^{81}\text{Br} = 50,52\%:49,78\% \approx 1:1$). Схематично приведите спектр области молекулярного пика.
- в) Рассчитайте целочисленное соотношение интенсивностей и значения m/z области молекулярного пика бромхлорметана. Схематично приведите спектр области молекулярного пика.

При анализе масс-спектра дополнительным источником информации о количестве атомов углерода служит и ион $(M+1)^+$, поскольку основной вклад такого иона определен изотопом ^{13}C ($^{12}\text{C} : ^{13}\text{C} \approx 100:1,1$).

Масс-спектр соединения **A** приведен на рисунке. Массовая доля кислорода в соединении **A** составляет 13,06%. Известно, что соединение **A** содержит только один четвертичный атом углерода, не может существовать в виде энантиомеров и не относится к эфирам.



m/z	29	31	39	41	43	55	56	73	90	91	92	93	122	123	124
I	11,3	12,9	11,7	21,6	11,6	59	90	42	13,4	15,3	4,5	5,1	75	4,1	25

- г) Установите структуру соединения **A**. Приведите его название. Определите строение каждого фрагментарного иона, представленного на масс-спектре.