

Теоретический тур (II)

Задача N1

Одним из методов определения поверхности полидисперсных твердых тел является метод гетерогенного изотопного обмена.

Изотопный обмен - самопроизвольный процесс перераспределения изотопов одного элемента между разными фазами.

К насыщенному раствору, находящемуся в равновесии с твердой фазой, добавляют порцию того же насыщенного раствора, но содержащего радиоактивную метку (радиоактивные атомы того же химического элемента, находящиеся в той же химической форме, что и не радиоактивные атомы в насыщенном растворе). Физико-химическое поведение радиоактивных и не радиоактивных атомов одного элемента идентично. Если осадок предварительно стабилизирован (длительно выдерживался в насыщенном растворе), то можно считать, что в изотопном обмене участвует только поверхностный (мономолекулярный) слой твердой фазы. После установления равновесия изотопного обмена для поверхностного слоя и раствора выполняется соотношение:

$$N_T : N_{T^*} = N_p : N_{p^*},$$

где N_p и N_{p^*} - число нерадиоактивных и радиоактивных атомов, соответственно; t - твердая фаза, p - раствор. По результатам распределения радиоактивного изотопа между насыщенным раствором и поверхностью осадка при равновесии можно рассчитать поверхность осадка.

Для определения поверхности SrF_2 взяли 80 мл (V_1) водной суспензии, содержащей 0,60 г твердой фазы в насыщенном растворе SrF_2 . К суспензии добавили 20 мл (V_2) насыщенного при той же температуре водного раствора SrF_2 , меченого радиоактивным изотопом ^{89}Sr ; удельная радиоактивность раствора V_2 равна: $a_0 = 2100$ Бк/мл. После достижения равновесия удельная радиоактивность раствора, полученного при сливании V_1 и V_2 стала равной: $a = 400$ Бк/мл. Произведение растворимости фторида стронция равно: $\text{PP}(\text{SrF}_2) = 2,5 \cdot 10^{-9}$; плотность твердого фторида стронция $\rho(\text{SrF}_2)$ равна $4,24$ г/см³; $A_r(\text{Sr}) = 87$; $A_r(\text{F}) = 19$. Фторид стронция обладает гранецентрированной кубической решеткой, примите, что "молекула SrF_2 " имеет форму куба.

Период полураспада ^{89}Sr $T_{1/2} = 50,5$ дня; 1 Бк = распад/с. Радиоактивный распад описывается уравнением кинетики 1-го порядка:

$$dN/dt = -\lambda N.$$

1. Приведите размерность $PP(SrF_2)$.
2. Раствор V_2 содержит как SrF_2 , так и $^{89}SrF_2$. Сопоставьте содержание каждого из фторидов в единице объема раствора V_2 (моль/л).
3. Приведите (качественно) вид кривой изменения радиоактивности раствора от начала опыта ($t=0$) во времени.
4. Как будет выглядеть эта же кривая, если эксперимент проводить со свежеприготовленным (не стабилизированным) осадком? Все кривые приведите на одном графике. Обоснуйте вид кривых.
5. Получите выражение для площади σ , занимаемой на поверхности осадка одной "молекулой фторида стронция".
6. Получите уравнение для расчета удельной поверхности осадка $S \text{ см}^2/\text{г}$.
7. Рассчитайте удельную поверхность $S \text{ см}^2/\text{г}$ исследуемого образца фторида стронция.
8. Можно ли использовать метод изотопного обмена для определения поверхности в системе твердая фаза - насыщенный пар?

Задача N2

При попытке перекристаллизовать безводный нитрат некоторого металла из органического растворителя, относящегося к циклическим соединениям, были получены кристаллы комплексного соединения, содержащего по результатам химического анализа 26,6% металла, 34,3% нитрат-ионов, 17,7% углерода. ИК-спектроскопическое исследование показало, что в состав кристаллов входит вода. Нагревание кристаллов в атмосфере аргона сопровождается рядом тепловых эффектов. Так, при 110°C наблюдается эндотермический эффект, отвечающий потере одной молекулы растворителя (уменьшение составляет 16,2% от исходной массы навески). При дальнейшем нагревании (около 200°C) наблюдается сильный и слабый (850°C) экзотермические эффекты, причем последний не сопровождается изменением веса образца.

1. Какой металл входит в состав комплекса и как можно получить его безводный нитрат?
2. Какой растворитель использовался для перекристаллизации нитрата?
3. Установите состав комплекса и приведите его предполагаемую координационную формулу. Какое координационное число атома металла реализуется, на Ваш взгляд, в этом комплексе?
4. Предложите возможные причины появления воды в составе комплекса, если авторы работали (по их утверждению) с "тщательно осушенным растворителем".

5. Какова природа двух экзоэффектов при термоллизе кристаллов комплекса? Приведите уравнения реакций разложения комплекса в инертной атмосфере и при нагревании на воздухе. Каков конечный продукт термоллиза в обоих случаях?

6. Координация растворителя сопровождается низкочастотным смещением многих полос поглощения в его ИК-спектре. Наибольший сдвиг отвечает полосам в области $1100 - 1000 \text{ см}^{-1}$. Как Вы думаете, каким колебаниям отвечают эти частоты?

Задача N 3

Длительное нагревание (250°C , 6 атм.) смеси, образовавшейся при пропускании 1 л газообразного хлороводорода в 100 г анилина, приводит к образованию соединения **X1**, нерастворимого в водных растворах кислот и щелочей. Если **X1** обработать избытком нитрующей смеси, то образуется соединение, нерастворимое в кислотах, но хорошо растворимое в растворах аммиака и соды. Из водно-аммиачного раствора может быть выделен краситель ауранция, а при добавлении к содовому раствору **Y** водного раствора хлорида калия выпадает осадок **Z**, сжигание 1,00 г которого в атмосфере кислорода дает 0,145 г несгораемого остатка.

1. Напишите формулы веществ **X1**, **Y**, **Z** и уравнения проведенных реакций.
2. Какое практическое применение в лабораторной практике имеют вещества **X1** и **Y**?
3. Напишите уравнения реакций образования соединений **X2** и **X3**, которые будут получаться вместо **X1** при замене хлороводорода на серную и муравьиную кислоты.
4. Объясните поведение соединений **X1** и **Y** в кислых и щелочных растворах.

Задача N4

При взаимодействии 4,95 г галогенпроизводного **A** (в масс-спектре **A** имеются два пика, отвечающих молекулярным ионам, с разницей m/e в две единицы и соотношением интенсивностей 3:1) с 15,3 г газообразного соединения **B**, содержащего 31,1% азота по массе, при 60°C под давлением образовалось 8,5 г соединения **X** и растворимая в воде смесь **B**. Раствор **B** в воде разделили на две равные части и подействовали на них избытком растворов AgNO_3 и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ соответственно. В первом случае выпало 3,05 г, а во втором - более 10,5 г осадка.

Соединение **X** - зеленая флуоресцирующая жидкость, нерастворимая в воде и применяющаяся в сцинтилляционных детекторах. В ПМР спектре **X** содержит единственный синглет, а в ^{13}C -ЯМР - два сигнала с соотношением интегральных интенсивностей 4:1. Это вещество быстро окисляется кислородом воздуха с яркой зелено-голубой хемилюменисценцией с образованием единственного продукта - жидкости **Г**, являющейся апротонным биполярным растворителем. При взаимодействии

Х с бромом образуется растворимый в воде дибромид **Д**. При решении задачи выходы реакций принять количественными.

1. Приведите структурные формулы зашифрованных соединений, напишите уравнения соответствующих реакций и определите состав смеси **В**. Ответ подтвердите расчетами.

2. Объясните растворимость в воде вещества **Д** на основании представлений об электронном строении **Х**. Как, по Вашему мнению, будет вести себя **Х** в кислых водных растворах?

3. По другой методике 13 г соединения **Х** можно получить, обрабатывая 11,05 г **Е** металлическим литием в ТГФ (при этом цвет становится практически черным, а затем изменяется на красный), с последующей обработкой полученного **Ж** метилиодидом. Соединение **Е** при гидролизе образует три соединения. Определите соединения **Е** и **Ж**, напишите уравнение гидролиза **Е** и объясните описанные изменения окраски.

4. Объясните описанный масс-спектр соединения **А**.