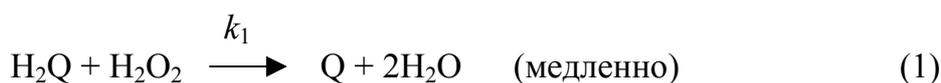


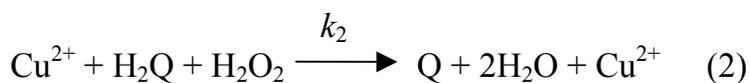
РАЗДЕЛ I. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ЗАДАЧА I

В кинетических методах анализа используют факт зависимости начальной скорости реакции от концентрации катализатора. Например, медь(II) определяют по реакции окисления *n*-дигидроксибензола (гидрохинона) H_2Q пероксидом водорода в водном растворе. На первой стадии реакции (уравнение (1), константа скорости реакции k_1) образуется почти неокрашенный *n*-бензохинон Q:



В присутствии ионов меди(II) имеет место также следующий процесс (уравнение (2), константа скорости k_2):



На второй стадии реакции (уравнение (3), константа скорости k_3) *n*-бензохинон мгновенно реагирует с одной молекулой пероксида, образуя розовый продукт неустойчивого строения:



Считайте, что порядок и молекулярность для каждой из стадий совпадают.

1. Выберите, какую величину целесообразнее измерять с целью определения малых концентраций меди: а) скорость расхода пероксида водорода или б) скорость появления окрашенного продукта P?

2. Запишите выражение для скорости образования P в присутствии меди(II) (кинетическое уравнение по продукту P).

3. Запишите выражение для скорости расходования H_2O_2 в присутствии меди(II) (концентрация промежуточного продукта не должна фигурировать в выражениях!)

4. В растворе **1**, содержащем 1.0 нг/мл меди, начальная скорость реакции составила 22 усл. единицы, а в растворе **2**, содержащем 4.0 нг/мл меди, – 56 усл. единиц. Рассчитайте концентрацию меди в анализируемом растворе **3**, если измеренная скорость реакции в нем составила 40 усл. ед.

ЗАДАЧА 2

В 2003 г. исполняется 100 лет открытия хроматографии. Хроматография – это физико-химический метод разделения веществ, основанный на их распределении между двумя фазами – неподвижной и подвижной. Газовая хроматография (ГХ) – эффективный метод разделения и определения летучих соединений. Подвижной фазой служит инертный газ (N_2 , He, H_2),

протекающий через неподвижную фазу, обладающую большой поверхностью. Основная характеристика соединения – время удерживания (t_R). На практике чаще используют фактор удерживания (k), не зависящий от размеров хроматографической колонки и равный $(t_R - t_0)/t_0$, где t_0 – время удерживания неудерживаемого компонента. Важной характеристикой хроматографической колонки является ее эффективность (N), измеряемая в теоретических тарелках (ТТ), а также высота, эквивалентная ТТ (ВЭТТ) – H , равная отношению длины колонки к ее эффективности. Чем выше эффективность колонки, тем выше ее разделяющая способность. ВЭТТ зависит от скорости подвижной фазы, что описывается уравнением Ван-Деемтера:

$$H = A + \frac{B}{V} + C \cdot V,$$

где A , $\frac{B}{V}$ и $C \cdot V$ – члены, учитывающие три независимых процесса размывания хроматографических пиков, V – линейная скорость подвижной фазы.

Для качественной идентификации соединений в ГХ часто используют индексы удерживания Ковача I , которые, по существу, также являются относительными параметрами удерживания. В этом случае за стандарты берут два соседних алкана, один из которых удерживается слабее, а второй сильнее исследуемого соединения x , т.е. $k(z) < k(x) < k(z+1)$, где z – число атомов углерода в алкане. Индекс Ковача рассчитывается по формуле:

$$I = 100 \cdot \frac{\log(k(x)) - \log(k(z))}{\log(k(z+1)) - \log(k(z))} + 100z.$$

При разделении смеси углеводородов при температуре 80°C и скорости газа-носителя 60 мл/мин на колонке для ГХ длиной 5 м и внутренним диаметром 4 мм получены следующие результаты (табл. 1).

Таблица 1.

Компонент	Неудерживаемый	н-С ₄ H ₁₀	н-С ₅ H ₁₂	н-С ₆ H ₁₄	н-С ₇ H ₁₆	н-С _x H _{2x+2} (А)	С _y H _z (В)	н-С _p H _{2p+2} (С)
$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	---	---	---	68,8	98,5	?	---	124
t_R, c	20	32,5	45	70	120	418	91	200

Таблица 2. Индексы удерживания Ковача для некоторых углеводородов.

Углеводород	Бензол	Толуол	Нафталин	Циклогексан	Циклогептан
Индекс Ковача	650	740	1090	620	725

1. Определите углеводороды **A** и **B**.
2. Определите примерную температуру кипения **A**.
3. Известно, что при объемной скорости подвижной фазы $F_1 = 19$ мл/мин и $F_2 = 50$ мл/мин эффективность колонки составила соответственно 12250 и 11000 ТТ. Какова оптимальная скорость потока подвижной фазы и какой будет эффективность колонки при этой скорости потока?

ЗАДАЧА 3

Ниже приведена цитата из одного научного журнала (ЖНХ РАН, 2002, т. 47, № 3, с. 456-464):

«Проблема мочекаменной болезни является в настоящее время актуальной... Состав мочевых камней в большинстве случаев многофазный. Так, при исследовании ряда камней, удаленных во время операции, установлен следующий состав внутренней и внешней частей: ядро – вевеллит, середина – ведделлит, внешняя часть – брушит, или ядро – мочева кислота, середина – вевеллит с ведделлитом, внешняя часть – гидроксиапатит...

В настоящее время для лечения мочекаменной болезни предложен целый ряд лекарственных препаратов. Для литолиза (разрушения) уратных камней широко используют блемарен. Блемарен представляет собой буферную систему, в которую входит лимонная кислота и её трёхзамещённые соли – цитраты натрия и калия. Эффект растворения уратных камней в известной степени зависит от создания постоянно повышенного значения рН мочи (до 6,8) за счет приема блемарена... Разрушение оксалатных камней с помощью блемарена основано на связывании иона кальция цитрат-ионом ($\lg K_{\text{уст}} = 4,68$).»

1. Приведите химические формулы минералов вевеллита, ведделлита, брушита, гидроксиапатита, а также мочево кислоты, если известен их состав:

и, %	Са	С	О	Н	Р	Н
вевеллит	27,40	16,44	54,79	1,37	-	-
ведделлит	24,39	14,63	58,54	2,44	-	-
брушит	23,26	-	55,81	2,91	18,02	-
мочева кислота	-	35,71	28,57	2,38	-	33,33

Дайте химические названия этим соединениям.

2. Известно, что в растворе трехосновной лимонной кислоты $C_2H_4C(OH)(COOH)_3$ (H_3X) концентрация дигидроцитрат-ионов H_2X^- максимальна при $pH = 3,95$;
 концентрация гидроцитрат-ионов HX^{2-} макимальна при $pH = 5,57$;
 концентрации дигидроцитрат- и гидроцитрат-ионов равны при $pH = 4,76$.

Определите из этих данных константы кислотности лимонной кислоты K_{a1} , K_{a2} , K_{a3} .

3. Не производя расчетов, укажите, при какой величине рН в растворе блемарена

- a) присутствуют практически только недиссоциированные молекулы лимонной кислоты H_3X ?
- b) присутствуют практически только депротонированные цитрат-ионы X^{3-} ?
- c) концентрации гидроцитрат- и цитрат-ионов равны?
- 4.** Каково молярное соотношение различных протонированных форм лимонной кислоты (H_3X , H_2X^- , HX^{2-} , X^{3-}) в моче после приема блемарена? Примите рН мочи равным 6,8.
- 5.** В каких молярных соотношениях следует смешать лимонную кислоту и цитрат калия для создания рН = 6,8?
- 6.** Как зависит полнота связывания ионов Ca^{2+} блемареном от рН мочи?
- 7.** Рассчитайте растворимость ведделлита в моче (г/л) под действием блемарена, если произведение растворимости ведделлита $PP = 1,8 \cdot 10^{-9}$. Суммарная концентрация лимонной кислоты и её солей в моче после приема блемарена 0,012 М.
- 8.** В какой форме (молекулярной или ионной, и какой именно ионной) преимущественно существует двухосновная мочева кислота в моче при рН = 6,8? Справочные значения её констант кислотности $K_{a1} = 10^{-5,75}$, $K_{a2} = 10^{-10,3}$.