

Втори кръг/ Менделеевска олимпиада 2011, Москва

Задача 1

Зъбният емайл се състои основно от хидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ с молна маса $M = 1004 \text{ g/mol}$. Зъбният емайл е стабилен (не се резгражда), защото участва в равновесен процес на разтваряне и утаяване, тъй като в слюнката се съдържат калциеви и фосфатни йони. Обаче хидроксиапатитите са много чувствителни към киселинността на слюнката: при консумиране на кисела храна или кисели напитки се наблюдава т.нар. ерозия на емайла – небактериално разрушаване на емайла.

Нека в слюнката се съдържат от порядъка на 1 mM калциеви йони и 3 mM фосфорни йони, които практически напълно се намират под формата на фосфати, нормалната стойност на pH на слюнката е 7. Степенните константи на киселинност на фосфорната киселина са $7,1 \cdot 10^{-3}$, $6,2 \cdot 10^{-8}$, $5,0 \cdot 10^{-13}$. Отговорете на въпросите:

1. Кой анион на фосфорната киселина преобладава в слюнката? Колко е неговата молна част $\alpha = [\text{анион}]/c_{\text{PO}_4}$ (c_{PO_4} - общата концентрация на всички форми на фосфатния йон)?
2. Изчислете произведението на разтворимост на хидроксиапатита при тези условия.
3. След като Васко пил сок от портокал, pH на слюнката му станало 4,0. Каква е масата на хидроксиапатита, който теоретично би се разтворил при продължителен контакт на зъбите със слюнка с такава киселинност, ако се счита, че обемът на течността в устата е 10 ml ?
4. Напитката „Кола“ съдържа фосфорна киселина (преизчислена като съдържание на фосфор: 160 mg/l), която служи за създаването на необходимата киселинност. Изчислете pH на тази напитка, ако считате, че то се определя само от фосфорната киселина.

Задача 2

Окислителната способност на даден йон е толкова по-голяма, колкото е по-висок електрохимичният потенциал на полуреакцията на неговата редукция, който се изчислява по уравнението на Нернст. Например, за полуреакцията

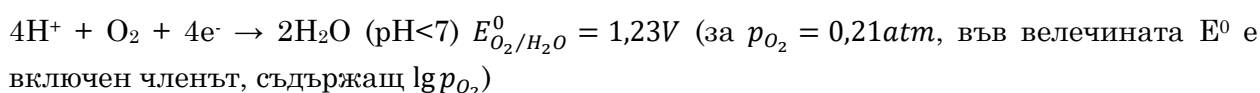
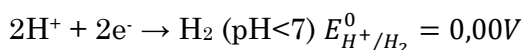
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ потенциалът е равен на:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}'^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0$ - стандартен потенциал на двойката, а $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}'^0$ - така наречения формален потенциал, зависещ от рН.

1. Изведете формулата за зависимостта на формалния потенциал от рН. В каква среда перманганатният анион е по-силен окислител?

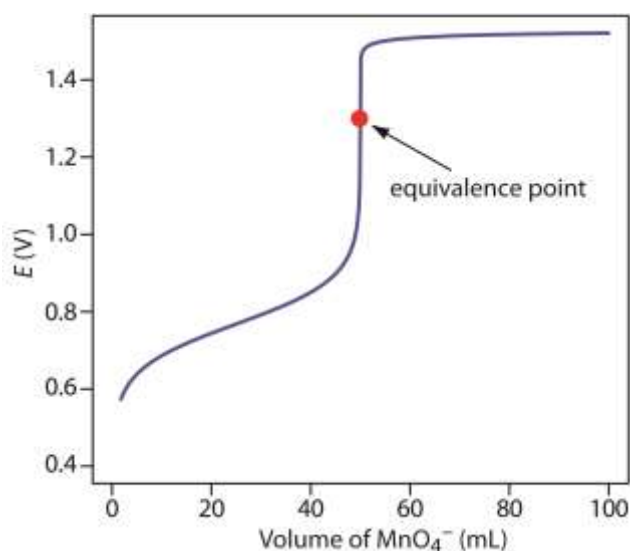
Водата може да играе ролята и на окислител и на редуктор:



2. Ще бъде ли KMnO_4 термодинамично стабилен във воден разтвор с $\text{pH}=6$? $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,51\text{V}$.

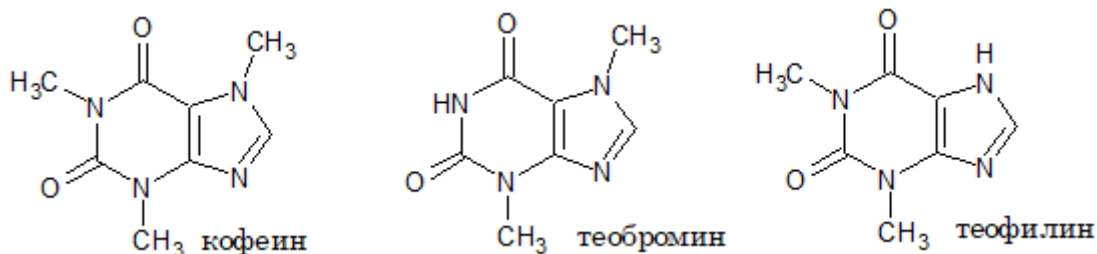
3. За определяне на концентрацията на Морова сол в разтвор са използвани приготвени преди няколко месеца разтвори на 0,100N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (стабилен в разтвор) и 0,100N KMnO_4 . При титруването на еднакви аликвоти от разтвора на Моровата сол са изразходени 7,42ml от разтвора на $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и 8,00ml от разтвора на KMnO_4 . Изчислете истинската концентрация на KMnO_4 в неговия разтвор.

4. При потенциометрично титруване се построява графиката на зависимостта на потенциала на потопения в разтвора електрод от обема добавен разтвор на окислител или редуктор. Титрувалната крива на титруването на желязо(II) с перманганат е представена по-долу. При излишък от Fe^{2+} потенциала на електрода може да се изчисли като се отчете само двойката $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, а при излишък от перманганат – само двойката $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$. Титруването може да се извърши и без волтметър, а с индикатор (например дифениламин), който се окислява при даден потенциал и си променя цвета. Определете интервала, в който трябва да се намира потенциалът на окисление на индикатора при титруване на Fe^{2+} с перманганат при $\text{pH}=2$, ако грешката от титруването не превишава 1%. $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,51\text{V}$ $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77\text{V}$



Задача 3

В чаените листа се съдържат алкалоидите теобромин, теофилин и кофеин:



Селективното определяне на тези алкалоиди се основава на различните им взаимодействия с разтвор на сребърен нитрат: теобромин образува кафява утайка от т.нар. *теоброминово сребро* ($M = 287 \text{ g/mol}$), теофилин в присъствие на амоняк – разтворимото във вода *теофилиново сребро* ($M = 287 \text{ g/mol}$), а с кофеин сребърният нитрат не реагира. В проба, съдържаща и трите алкалоида, е добавен излишък от амоняк и 20ml 0,1M разтвор на AgNO_3 . Падналата утайка е филтривана и изсушена (масата на утайката е $m_1 = 0,0975 \text{ g}$). Излишък от сребърни йони в разтвора е титруван в присъствие на индикатор – желязно-амониева стипца $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$, с общо 9,75ml 0,104M натриев роданид. Като критерий за края на реакцията служи червено-кафявото оцветяване на продукта от реакцията на стипцата с роданид.

1. Напишете уравненията на реакциите на теофилин със AgNO_3 и също така на сребърен нитрат и желязно-амониева стипца с натриев роданид.
2. Изчислете съдържанието на теофилин и теобромин в пробата.

На практика съдържанието на алкалоиди в чая се определя с високоефективна течна хроматография (BETX или HPLC), в която за качествена характеристика на дадено вещество служи времето му на задържане (t_R), специфична за всяко вещество, а за количествена характеристика, право пропорционална на концентрацията на веществото, служи площта на хроматографския сигнал.

На хроматограмата на проби от чай А и В се отличават три пика, присъщи на теобромин ($t_R = 5,47 \text{ min}$), теофилин ($t_R = 4,15 \text{ min}$) и кофеин ($t_R = 11,15 \text{ min}$). В таблицата по-долу са дадени площите на пиковите (S , в условни единици) и пика на

Подготовка за олимпиади по химия

стандартен разтвор на кофеин с концентрация $c_{k1} = 0,05g/l$. Обемите на разтворите на пробите и този на стандартния разтвор са еднакви.

В-во	Теобромин (проба А)	Теофилин (проба А)	Кофеин (проба А)	Теобромин (проба В)	Теофилин (проба В)	Кофеин (проба В)	Кофеин (стандарт)
S	2,45	1,16	12,66	3,67	0,58	11,45	7,72

3. Определете концентрациите на кофеин, теобромин и теофилин в пробите А и В, ако общите концентрации на алкалоидите в двете проби съставляват $c_A = c_B = 5,93 \cdot 10^{-4} M$.