

40<sup>-та</sup> Международна  
Олимпиада по Химия

Теоретични проблеми

**17 Юли 2008**

Будапеща, Унгария

# Инструкции

- Напишете вашето име и код на всяка страница.
- Имате 5 часа, за да работите върху задачите. Можете да започнете работа, само след като е дадена командата СТАРТ.
- Използвайте само предоставените ви химикалка и калкулатор.
- Всички резултати трябва да бъдат написани в предвидените за това полета. Написаното извън полетата няма да бъде оценявано. Използвайте гърба на листовите, ако се нуждаете от чернова.
- Напишете свързаните с отговора на въпроса изчисления в съответните полета, когато това се изисква. Ако дадете само верни крайни резултати за сложни проблеми, които очевидно се нуждаят от изчисления, няма да получите никакви точки.
- Когато приключите работата по задачите, поставете всички Ваши листове в предоставения Ви плик. Не залепвайте плика.
- Трябва непременно да спрете работа, веднага след като е дадена командата СТОП. Забавянето ви с 3 минути, ще доведе до анулиране на вашия изпит.
- Не напускайте вашето място, докато не получите разрешение от ръководителя на залата.
- Това задание съдържа 28 страници.
- Официалният английски вариант на заданието ще ви бъде предоставен при поискване, само за доизясняване.

**ЖЕЛАЕМ ВИ УСПЕХ !!!**

# Константи и формули

Константа на  
Авогадро:

$$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Уравнение на  
идеалния газ:

$$pV = nRT$$

Газова константа:

$$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Енергия на Гибс:

$$G = H - TS$$

Константа на  
Фарадей:

$$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$$

Константа на  
Планк:

$$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

Уравнение на  
Нернст:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$$

Скорост на  
светлината:

$$c = 3.000 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

Енергия на фотон:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Нула градуса по  
Целзий:

$$273.15 \text{ K}$$

Закон на Ламберт-  
Беер:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon cl$$

В изчисленията на равновесните константи всички концентрации са отнесени към стандартната концентрация  $1 \text{ mol/dm}^3$ . Приемете всички газове за идеални при решаване на задачите.

Periodic table with relative atomic masses

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc -	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71 -	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103 -	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -							

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

**Задача 1****6% от общия  
брой точки**

1a	1b	1c	1d	Задача 1
4	2	8	8	22

Етикетът на бутилка, съдържаща разреден воден разтвор на киселина е повреден. Разчита се само нейната концентрация. Едно бързо измерване с рН метър показва, че концентрацията на водородните йони в разтвора съвпада с концентрацията, написана на етикета.

- a) Напишете формулите на четири киселини, които биха могли да бъдат в разтвора, при условие, че рН се променя с една единица след десеткратно разреждане.

--	--	--	--

- b) Възможно ли е разреденият разтвор в бутилката да съдържа сярна киселина?

Сярна киселина:  $pK_{a2} = 1.99$

Да  Не

Ако отговорът е да, изчислете стойността на рН (или поне се опитайте да я оцените) и покажете вашите изчисления.

<p>рН:</p>
------------

Име:

Код: BUL-

с) Възможно ли е разтворът в бутилката да съдържа оцетна киселина?

Оцетна киселина:  $pK_a = 4.76$

Да  Не

Ако отговорът е да, изчислете стойността на pH (или поне се опитайте да я оцените) и покажете вашите изчисления.

pH:

Име:

Код: BUL-

- d) Възможно ли е разтворът в бутилката да съдържа ЕДТА (етилендиаминотетраоцетна киселина)? Можете да използвате разумни приближения.

ЕДТА:  $pK_{a1} = 1.70$ ,  $pK_{a2} = 2.60$ ,  $pK_{a3} = 6.30$ ,  $pK_{a4} = 10.60$

Да  Не

Ако отговорът е да, изчислете каква е концентрацията на разтвора.

СЕДТА:

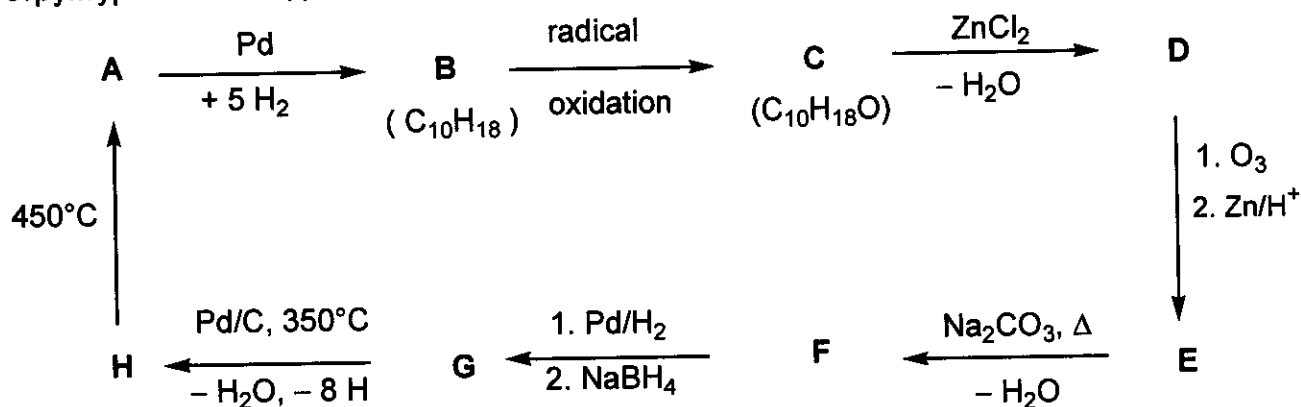
## Задача 2

7% от общия  
брой точки

Задача 2

18

Въз основа на информацията, дадена в реакционната схема по-долу, определете структурите на съединенията **A-H** (без да отчитате стереохимията им).



Жокери:

- Съединението **A** е известен ароматен въглеводород.
- Съединението **C**, разтворено в хексан, реагира с натрий (може да се наблюдава отделяне на газ). Съединението **C** не реагира с хромена киселина.
- $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрите показват, че съединенията **D** и **E** съдържат само два типа  $\text{CH}_2$  групи.
- При нагряване на разтвор на **E** с натриев карбонат, най-напред се образува нестабилен интермедиат, от който при дехидратация се получава съединението **F**.

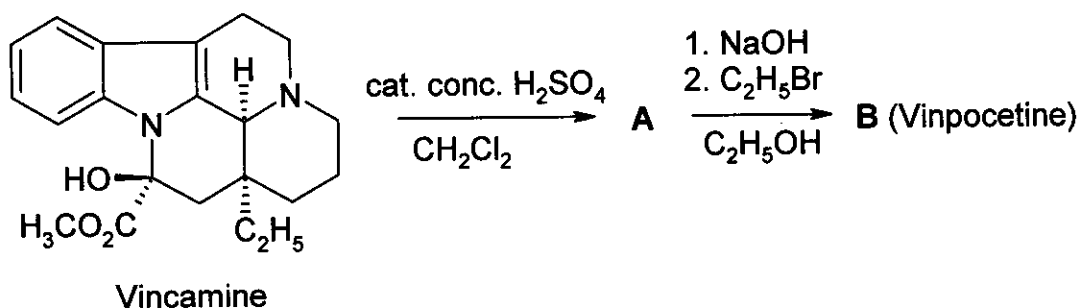
<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
<b>H</b>	<b>G</b>	<b>F</b>	<b>E</b>

## Задача 3

6% от общия  
брой точки

3a	3b	3c	Задача 3
4	8	2	14

Vinprocetine (Cavinton®, Calan®) е един от най-продаваните лекарствени препарати, създаден в Унгария. Неговото получаване се основава на използването на природен предшественик, (+)-vincamine ( $C_{21}H_{26}N_2O_3$ ), който е изолиран от лозата *vinca minor*. Превръщането на (+)-vincamine в vinprocetine се извършва двустепенно, както е показано по-долу.



Всички съединения (от А до F) са енантиомерночисти съединения.

- Елементният състав на А е: С 74.97%, Н 7.19%, N 8.33%, О 9.55%.
- В има 3 други стереоизомери.

а) Предложете структури за интермедиата А и vinprocetine (В).

А	В
---	---

Изследването на метаболизма на всички лекарствени форми е важна част от тяхната документация. Vinprocetine (В) има четири главни метаболита, всеки от които е образуван от него: С и D се образуват при реакции на хидролиза или хидратация, докато Е и F са продукти на окисление.



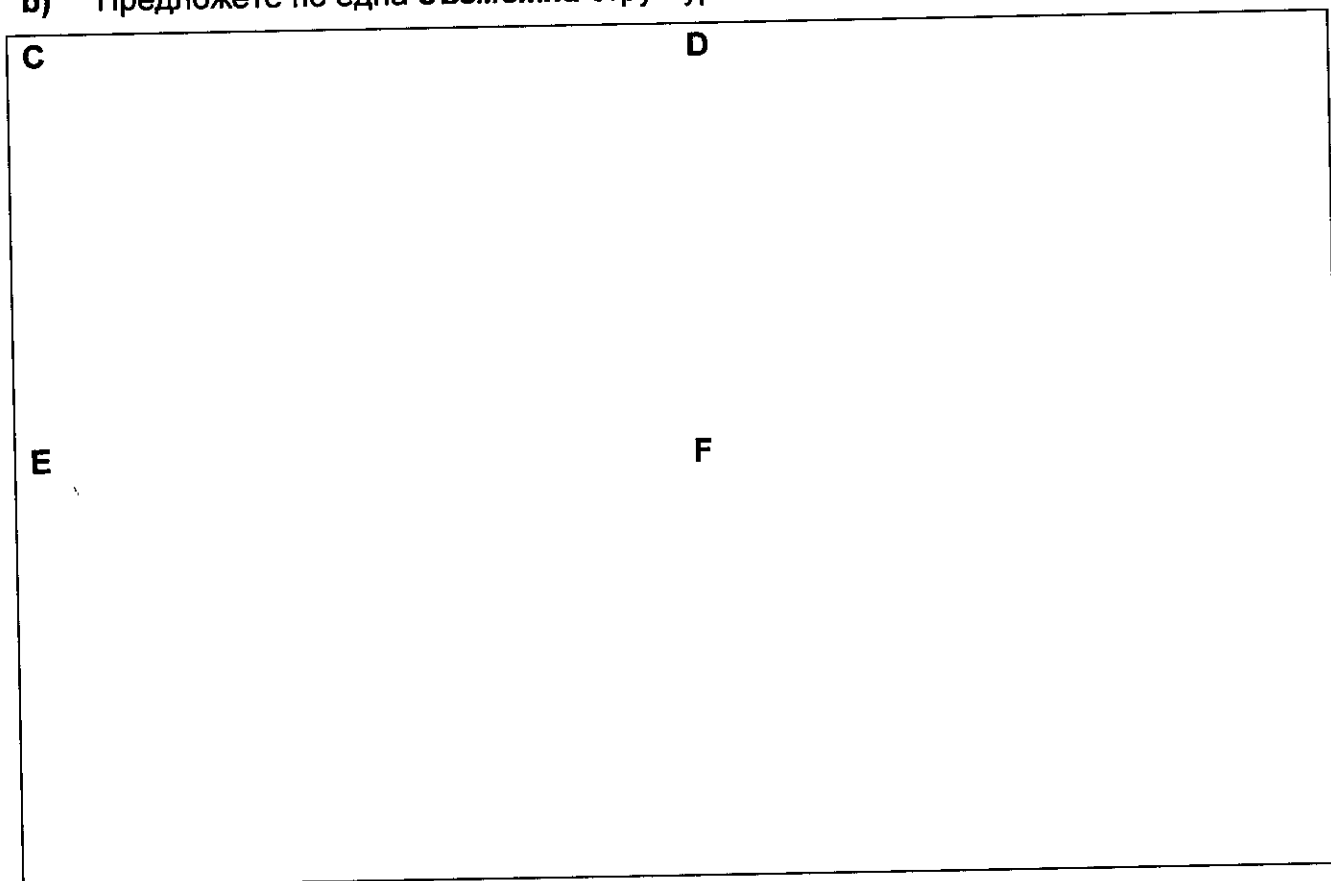
Име:

Код: BUL-

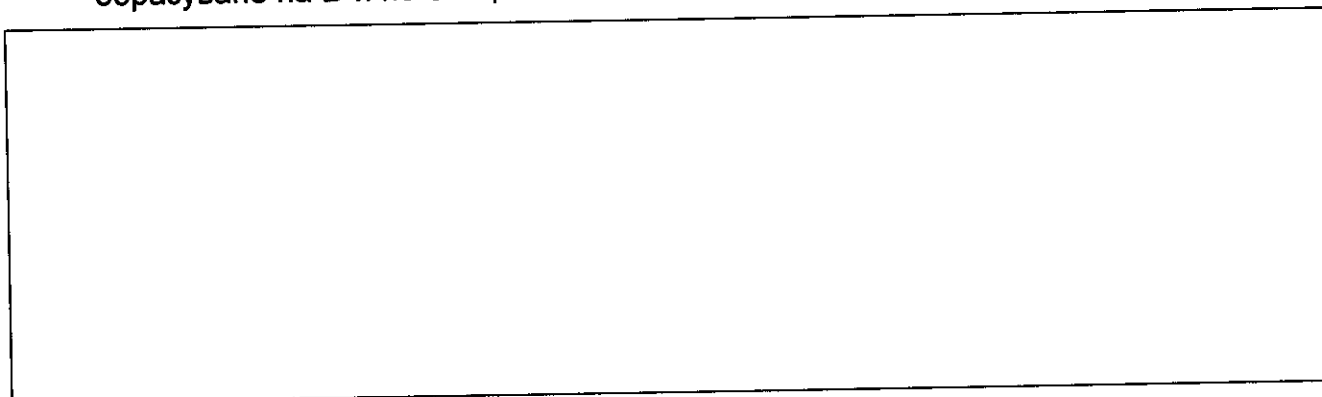
Жокери:

- Киселинността на метаболитите намалява в реда  $C \gg E \gg D$ . **F** не съдържа кисел водороден атом.
- **C** и **E** имат по 3 други стереоизомери, докато **D** и **F** имат по 7 други стереоизомери.
- **F** е пентацикличен двуполюсен йон (цвистерйон) и има същия елементен анализ като **E**:  
C 72.11%, H 7.15%, N 7.64%, O 13.10%.
- Образването на **E** от **B** се извършва по електрофилен модел (pattern).
- Образването на **D** от **B** е регио- и стереоселективен процес.

b) Предложете по една **възможна** структура за всеки от метаболитите **C**, **D**, **E** и **F**!



c) Напишете резонансна структура за **B**, която обяснява региоселективното образуване на **D** и по-специално отсъствието на алтернативен региоизомер.



## Задача 4

6% от общия  
брой точки

4a	4b	4c	4d	4e	Задача 4
6	2	6	8	6	28

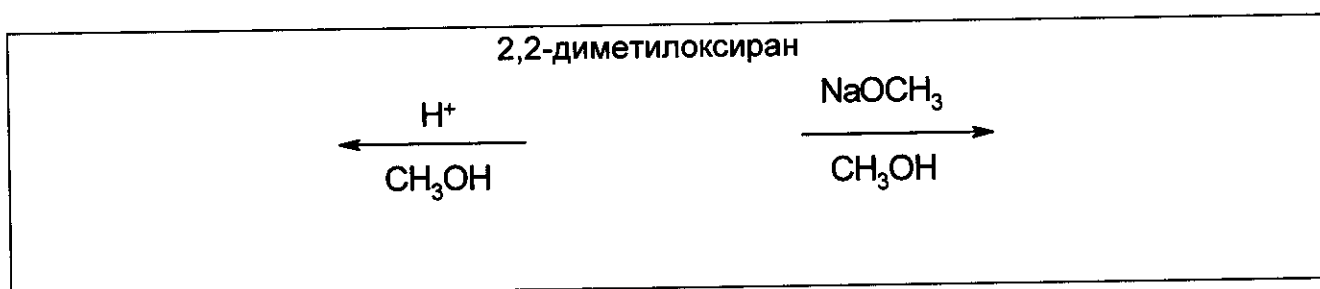
Основен път за трансформация на оксирани (епоксиди) е отваряне на пръстена. Това може да бъде осъществено по различни начини.

При киселинна катализа реакциите протичат чрез образуване на катион-подобни (подобни на карбениеви йони) частици. За заместените оксирани посоката на отваряне на пръстена (коя връзка въглерод-кислород се разкъсва) зависи от стабилността на междинно образувания карбениев йон. По-вероятно е образуването на по-стабилния карбениев йон. Отворен карбениев йон (с равнинна структура) се образува, само ако той е третичен, бензилов или алилов).

При използване на базичен катализатор, преимуществено се разкъсва стерично по-малко запрещената C–O връзка.

Отчитайте стереохимията в цялата задача. За изобразяване на стереохимията използвайте само символите  $\blacktriangleleft$   $\cdots\cdots\cdots$   $\text{---}$  за връзките.

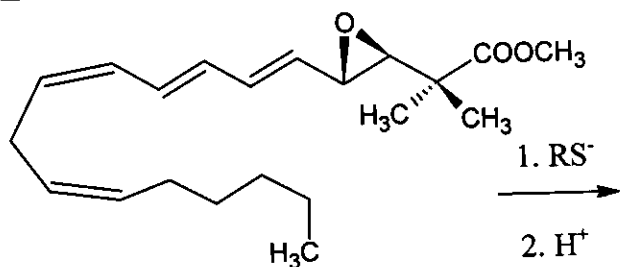
- a) Напишете структурата на реагента и на преобладаващите продукти за реакцията на 2,2-диметилоксиран (1,2-епокси-2-метилпропан) с метанол, протичаща при ниска температура, и катализирана от
- сярна киселина
  - $\text{NaOCH}_3$



- b) Напишете структурата на преобладаващия продукт, който се получава при реакцията на отваряне на епоксипръстена в даденото по-долу производно на leukotriene под действието на тиалкохолат ( $\text{RS}^-$ ).

Име:

Код: BUL-



Различни порьозни **кисели** алумосиликати могат да бъдат използвани като катализатори за трансформацията на алкилоксирани. Установено е, че освен отваряне на пръстена, циклична димеризация е главният реакционен път, водещ до получаването основно на заместени производни на 1,4-диоксана (шестчленни наситени пръстени с два кислородни атоми в положение 1 и 4).

- с) Напишете структурата (структурите) на най-вероятното производно (производни) на 1,4-диоксана при използване на изходно вещество (*S*)-2-метилоксиран ((*S*)-1,2-епоксипропан). Напишете структурата и на реагента.

(*S*)-2-метилоксиран

продукт

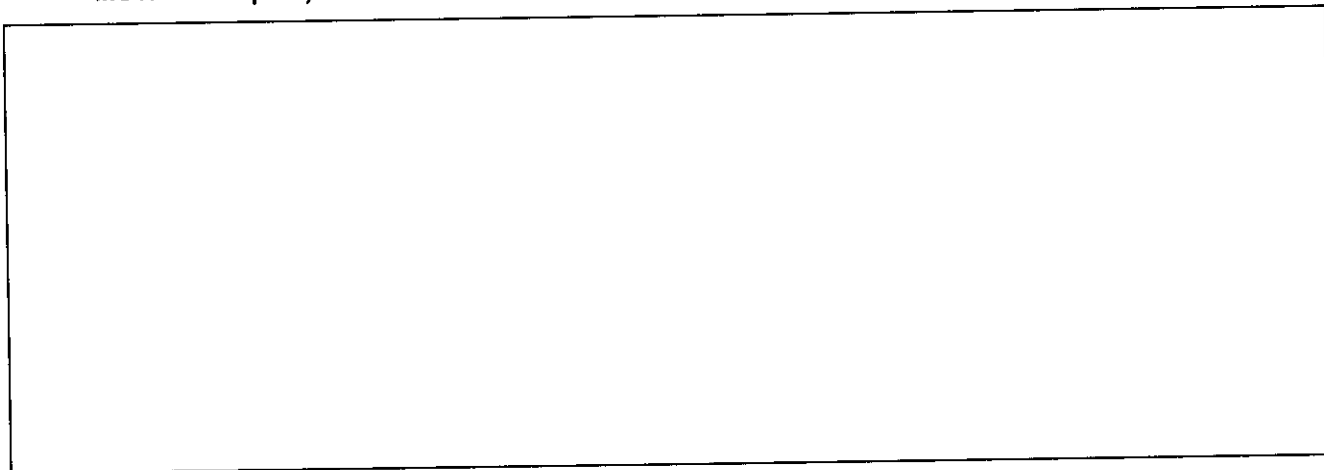
- д) Напишете структурата (структурите) на заместения (те) 1,4-диоксан(и), когато изходният епоксид е (*R*)-1,2-епокси-2-метилбутан ((*R*)-2-етил-2-метилоксиран). Напишете структурата и на реагента.

(*R*)-1,2-епокси-2-метилбутан:

Име:

Код: BUL-

- е) Напишете структурата (структурите) на заместения (те) 1,4-диоксан(и), когато реакцията се провежда с рацемичен 1,2-епокси-2-метилбутан (2-етил-2-метилоксиран).



## Задача 5

7% от общия  
брой точки

5a	5b	Задача 5
67	33	100

Съединенията **A** и **B** са бели кристални вещества. И двете съединения са много разтворими във вода. При умерено нагряване (до 200 °C) не претърпяват промени, но при по-високи температури се разлагат. Ако към воден разтвор на 11.52 g **B** (който е слабо кисел,  $pH \approx 4.5-5$ ) се прибави воден разтвор на 20.00 g **A** (който е слабо основен,  $pH \approx 8.5-9$ ), се получава бяла утайка **C**, която след филтруване, промиване и сушене има маса 20.35 g. Филтратът е неутрален и при прибавяне на подкислен разтвор на **KI** дава кафяво оцветяване. При кипене филтратът се изпарява без да остава какъвто и да е остатък.

При нагряване на съединението **A** в отсъствие на въздух се получава бяло твърдо вещество **D**. Взаимодействието на **D** с вода е екзотермична реакция, в резултат на която се получава безцветен разтвор. При съхранение на този разтвор в отворен контейнер, бавно се утаява бяло твърдо вещество **E** и се отделя вода. При продължително престояване на въздух при стайна температура, твърдото вещество **D** също се превръща в **E**. Нагряването на съединението **D** на въздух при 500 °C на въздух води до получаване на различно бяло вещество **F**, което е слабо разтворимо във вода и има маса, която е само 85.8% от масата на съединението **E**, образувано от същото количество **D**. При реакция между съединението **F** и подкислен разтвор на **KI** се получава кафяво оцветяване.

Съединението **E** може да бъде обратно превърнато в **D** при наляване над 1400 °C. Реакцията между водните разтвори на **B** и **D** води до образуване утайка **C** и е съпроводена с характерна миризма.

а) Напишете формулите на съединенията A - F.

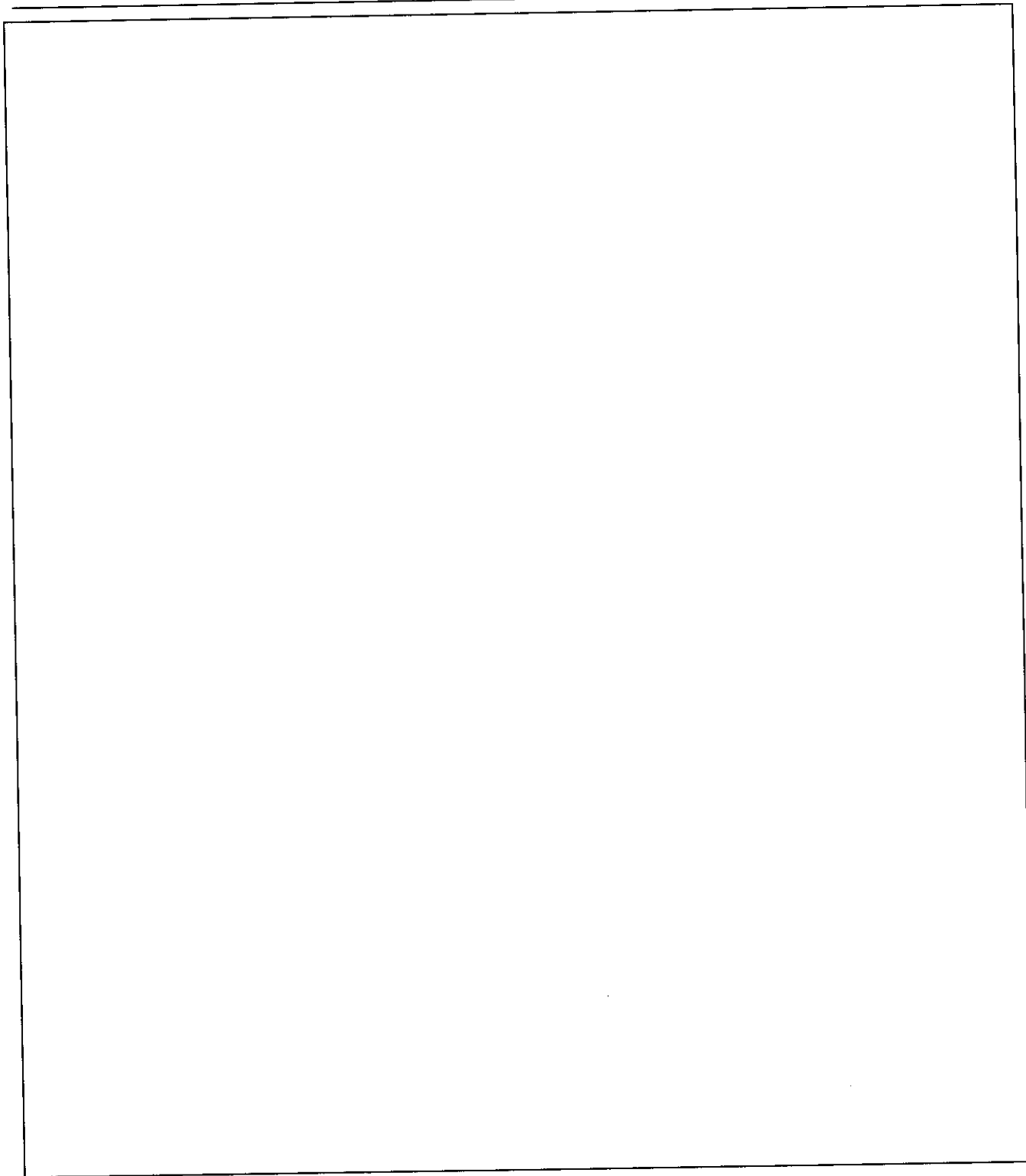
<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>

б) Напишете изравнените уравнения на всички описани реакции. (Не се изисква уравнението за термичното разлагане на **B**).

Уравнения:

Име:

Код: BUL-



## Задача 6

7% от общия  
брой точки

6a	6b	6c	6d	6e	6f	6g	Задача 6
3	5	3	6	6	12	10	45

При барботиране (пропускане) на газообразен хлор през вода при температура, близка до нейната температура на замръзване, се образува рехава, зеленикава утайка. Подобни утайки се образуват и от други газове, като метан и благородни газове.

Всички тези вещества имат близки структури. Молекулите на охладената вода в близост до температурата на замръзване образуват развита мрежа от водородни връзки. Молекулите на газовете („гости“) стабилизират тази мрежа като запълват празнините в нея и образуват клатрати.

Клатратите на хлора и метана имат еднаква кристална структура. Нейна основа са додекаедри, всеки от които е образуван от 20 водни молекули. Елементарната клетка има обемно-центрирана кубична структура, изградена от додекаедри, които могат да се смятат за почти сферични обекти. Освен тях на всяка стена на елементарната клетка се намират още по две водни молекули. Ръбът на елементарната клетка на двете вещества има дължина 1.182 nm.

В структурата на тези клатрати има два типа кухини – вътре в додекаедрите (A) и между тях (B). Кухините от типа A са по-малки по размер. Всяка елементарна клетка притежава 6 броя кухини от типа B.

a) Колко кухини от типа A се падат на всяка елементарна клетка?

b) Колко водни молекули се падат на всяка елементарна клетка?

c) Какво е отношението на броя на водните молекули към броя на молекулите-гост, ако във всяка кухина се намира една молекула-гост?

Име:

Код: BUL-

- d) При температури в интервала 0-10 °C метан-хидратът има структура, описана в с). Каква е плътността на клатрата?

Плътност:

- e) Плътността на хлор-хидрата е  $1.26 \text{ g/cm}^3$ . Какво е отношението между броя на водните молекули и броя на молекулите-гост в кристала?

Отношение вода/"гост":

Определете кои кухини са запълнени с хлор в идеален кристал на хлор-хидрата?  
Отбележете един или повече отговори.

- Някои от типа A       Някои от типа B  
 Всички от типа A       Всички от типа B

Ковалентните радиуси отразяват разстоянията между атомите, когато атомите са ковалентно свързани. Вандерваалсовите радиуси характеризират размерите на атомите, когато те не са ковалентно свързани (моделирани като твърди сфери).

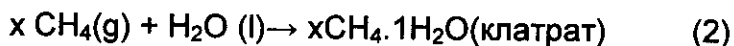


Атом	Ковалентен радиус (pm)	Вандерваалсов радиус (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

- f) Като се основавате на ковалентните и вандерваалсовите радиуси на тези атоми, изчислете, където е възможно, долната и горната граници за средния радиус на кухините. Покажете вашите изчисления.

$< r(A) <$ 
 $< r(B) <$

Да разгледаме следните процеси:



- g) Какви са алгебричните знаци на моларните величини, дадени в таблицата, които се отнасят за горните реакции, протичащи в дадената посока при 4 °C? Отбележете знаците с -, 0 или +.

	знак
$\Delta G_m(1)$	
$\Delta G_m(2)$	
$\Delta H_m(1)$	
$\Delta H_m(2)$	
$\Delta S_m(1)$	
$\Delta S_m(2)$	
$\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)$	
$\Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$	

## Задача 7

8% от общия  
брой точки

7a	7b	7c	7d	7e	7f	7g	7h	Задача 7
2	1	4	2	8	5	8	12	42

Дитионатният йон ( $S_2O_6^{2-}$ ) е твърде инертен неорганичен йон. Той може да бъде получен чрез непрекъснато барботиране на серен диоксид в леденостудена вода, към която се прибавя манганов диоксид на малки порции. При тези условия се образуват дитионатен и сулфатен йони.

а) Напишете изравнените химични уравнения на двете реакции.

След приключване на реакцията към сместа се прибавя  $Ba(OH)_2$ , докато сулфатният йон напълно се утаи. След това се добавя  $Na_2CO_3$ .

б) Напишете изравненото уравнение на реакцията, която протича при прибавянето на  $Na_2CO_3$ .

След това натриев дитионат кристализира чрез изпаряване на част от разтворителя. Получените кристали лесно се разтварят във вода и при прибавяне на разтвор на  $BaCl_2$  не се получава утайка. Когато проба от кристалите се нагрее и остави при  $130\text{ }^\circ\text{C}$ , тя губи 14.88 % от своята маса. Полученият бял прах се разтваря във вода и при прибавяне на разтвор на  $BaCl_2$  не се получава утайка. Когато друга проба от кристали натриев дитионат се нагрее и държи при  $300\text{ }^\circ\text{C}$  за няколко часа, тя губи 41.34 % от своята маса. Полученият бял прах се разтваря във вода и при прибавяне на разтвор на  $BaCl_2$  се получава бяла утайка.

с) Напишете формулата, изразяваща състава на получените кристали от разтвора на натриев дитионат, и изразете с изравнени химични уравнения двата процеса, протичащи при нагряване на кристалите.

Формула:

Уравнение ( $130\text{ }^\circ\text{C}$ ):

Уравнение ( $300\text{ }^\circ\text{C}$ ):

Въпреки че от термодинамична гледна точка, дитионатният йон е умерено силен редуциращ агент, той не реагира с окислителни във воден разтвор при стайна температура. При 75 °C, обаче, той може да бъде окислен в подкислени разтвори. Проведени са серия кинетични експерименти с окислител бром.

- d) Напишете с изравнено химично уравнение реакцията между бром и дитионатен йон.

Началните скорости на реакцията ( $v_0$ ) са определени в поредица от експерименти при 75 °C.

$[\text{Br}_2]_0$ (mmol/dm <sup>3</sup> )	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6]_0$ (mol/dm <sup>3</sup> )	$[\text{H}^+]_0$ (mol/dm <sup>3</sup> )	$v_0$ (nmol dm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )
0.500	0.0500	0.500	640
0.500	0.0400	0.500	511
0.500	0.0300	0.500	387
0.500	0.0200	0.500	252
0.500	0.0100	0.500	129
0.400	0.0500	0.500	642
0.300	0.0500	0.500	635
0.200	0.0500	0.500	639
0.100	0.0500	0.500	641
0.500	0.0500	0.400	511
0.500	0.0500	0.300	383
0.500	0.0500	0.200	257
0.500	0.0500	0.100	128

- e) Въз основа на данните от таблицата, определете порядъка на реакцията по отношение на  $\text{Br}_2$ ,  $\text{H}^+$  and  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ , напишете кинетичното уравнение на реакцията, определете мерната единица на скоростната константа и изчислете нейната стойност.

Порядък на реакцията по отношение на:     $\text{Br}_2$                      $\text{H}^+$ :                     $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ :

Експериментално кинетично уравнение:

$k$ :

В подобни експерименти, проведени при 75 °C, като окислителни са използвани хлор, броматен йон, водороден пероксид и хроматен йон. Кинетичните уравнения на тези процеси са аналогични на кинетичното уравнение, получено при окислителен агент бром. Мерните единици на всички скоростни константи са еднакви и техните стойности са  $2.53 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{Cl}_2$ ),  $2.60 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{BrO}_3^-$ ),  $2.56 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), и  $2.54 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ).

Проведени са и експерименти в подкислен разтвор на натриев дитионат в отсъствието на какъвто и да е окислител. При проследяване на процеса с UV спекрофотометрия, се наблюдава бавна поява на нова абсорбционна линия при 275 nm. Въпреки че хидрогенсулфатният йон е забележим продукт на реакцията, той не абсорбира светлина над 200 nm.

- f) Напишете формулата на частиците, на които се дължи появата на новата абсорбционна ивица, и изразете с изравнено химично уравнение реакцията, протичаща в отсъствието на окислителни.

Частици:

Реакция:

При експеримент, проведен при температура 75 °C и начални концентрации  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0022 \text{ mol/dm}^3$ ,  $[\text{HClO}_4] = 0.70 \text{ mol/dm}^3$ , е проследена абсорбцията при 275 nm. Получена е кинетична крива от псевдопърви порядък, с презполовнително време 10 часа и 45 минути.

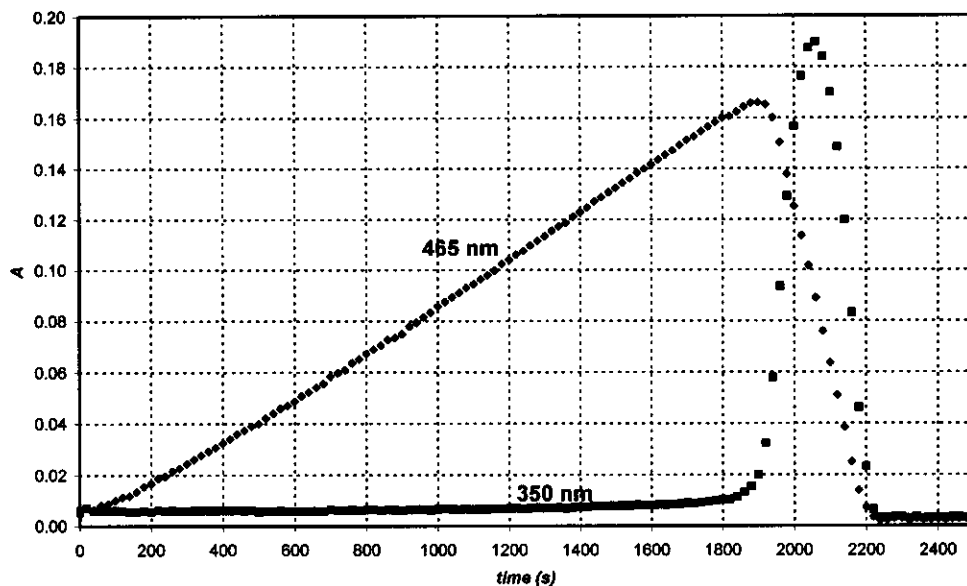
- g) Изчислете скоростната константа на реакцията.

k:

Предложете изравнено химично уравнение за скоростопределящия етап на реакциите, при които се използва окислител.

Скоростопределящ етап:

Проведен е един и същ експеримент при две дължини на вълните, като за окислител на дитионатен йон при 75 °C е използван перйодатен йон (който присъства като  $\text{H}_4\text{IO}_6^-$  във воден разтвор). Получени са две кинетични криви, представени на графиката по-долу. Началните концентрации са  $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ,  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0519 \text{ mol/dm}^3$ ,  $[\text{HClO}_4] = 0.728 \text{ mol/dm}^3$ . При 465 nm, абсорбира само  $\text{I}_2$  и неговият моларен абсорбционен коефициент е  $715 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . При 350 nm, абсорбира само  $\text{I}_3^-$  и неговият моларен абсорбционен коефициент е  $11000 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Дължината на оптичния път е 0.874 cm.



- h) Напишете изравненото химично уравнение на реакцията, водеща до нарастване на абсорбцията при 465 nm, както и на реакцията, водеща до намаляване на абсорбцията при 465 nm.

Нарастване:

Намаляване:

За кинетичната крива, измерена при 465 nm, изчислете очакваното време за достигане на максималната абсорбция.

$t_{\max}$ :

За кинетичната крива, измерена при 465 nm, оценете очакваното отношение на наклоните на възходящия и низходящия участъци на кинетичната крива.

Отношение на наклоните:

## Задача 8

7 % от общия  
брой точки

8a	8b	8c	8d	8e	8f	8g	8h	8i	Задача 8
3	3	4	3	3	2	7	3	5	32

Госпожица Z е блестяща студентка, която изучава процесите на образуване на комплекси на лантанидни (III) йони с нови лиганди. В един от нейните експерименти тя наблюдава със спектрофотометър абсорбцията в ултравиолетовата и видимата област на спектъра (UV-vis абсорбция) на комплекс на Ce (III) със слаб комплексообразуващ лиганд. В края на 12-часов експеримент тя забелязва, че в затворената кювета са се образували малки мехурчета. Скоро тя установява, че мехури се образуват и в отсъствие на лиганд. По тази причина тя което продължава своите експерименти с подкислен разтвор на  $\text{CeCl}_3$ . Образуването на мехури не става при изключен спектрофотометър. По-нататък госпожица Z използва малка кварцова колба, в която потапя хлорид-селективен електрод и периодично взема проби за спектрофотометрични измервания. Тя калибрира хлорид-селективния електрод, като използва два различни разтвора на NaCl и получава следните резултати:

$c_{\text{NaCl}} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$	$E \text{ (mV)}$
0.1000	26.9
1.000	-32.2

- a) Напишете формула за изчисляване на концентрацията на хлоридния йон в непозната проба въз основа на регистрирания електроден потенциал ( $E$ ).

[Cl<sup>-</sup>] =

Госпожица Z определя и моларния абсорбционен коефициент за  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\epsilon = 35.2 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) при 295 nm, и за всеки случай за  $\text{Ce}^{4+}$  ( $\epsilon = 3967 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).

- b) Напишете формула за изчисляване на концентрацията на  $\text{Ce}^{3+}$  от данни за абсорбция ( $A$ ) на разтвор, съдържащ  $\text{CeCl}_3$ , измерена при 295 nm (оптична дължина на пътя: 1.000 cm).

[Ce<sup>3+</sup>] =

Госпожица Z приготвя разтвор, който съдържа  $0.0100 \text{ mol/dm}^3 \text{ CeCl}_3$  и  $0.1050 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$  и започва своя експеримент, включвайки кварцова лампа. HCl не абсорбира при 295 nm.

Име:

Код: BUL-

- c) Изчислете очакваните стойности за абсорбцията и електродния потенциал в началото на експеримента.

$$A_{295\text{nm}} =$$

$$E =$$

Преди количествения експеримент госпожица Z, събира отделения газ във щателно неутрализиран разтвор на метилоранж (киселинно-основен и редокс индикатор). Въпреки че мехурите преминават през разтвора, нито цветът на разтвора, нито интензивността на оцветяването се променят дори след един ден.

- d) Напишете формулите на два газа, които по данните на описания експеримент не е възможно да се образуват при облъчване на подкислен разтвор на  $\text{CeCl}_3$ . Тези газове трябва да съдържат само елементи, намиращи се в облъчваната проба.

По време на нейния количествен експеримент, госпожица Z измерва зависимост на абсорбцията и електродния потенциал от времето. Погрешостта на спектрофотометричните измервания е  $\pm 0.002$  и точността на измерванията на електродния потенциал е  $\pm 0.3$  mV.

време (min)	0	120	240	360	480
$A_{295\text{ nm}}$	0.3496	0.3488	0.3504	0.3489	0.3499
$E$ (mV)	19.0	18.8	18.8	19.1	19.2

- e) Оценете средната скорост на изменение на концентрациите на  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Cl}^-$ , и  $\text{H}^+$ .

$$d[\text{Ce}^{3+}]/dt =$$

$$d[\text{Cl}^-]/dt =$$

$$d[\text{H}^+]/dt =$$

На следващия ден госпожица Z използва интензивен източник на монохроматична светлина (254 nm) с мощност 0.0500 W. Тя пропуска тази светлина през кварцов фотореактор с дължина 5 cm, запълнен със същия подкислен разтвор на  $\text{CeCl}_3$ , който тя е използвала в предишния експеримент. Госпожица Z измерва моларния абсорбционен коефициент за  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\epsilon = 2400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) при 254 nm.

f) Каква част от светлината в проценти се абсорбира от разтвора?

Газът, образуван в този експеримент, е пропуснат през тръба, запълнена със сушител, за отстраняване на примеси от водни пари, а след това е събран в затворена камера с обем  $68 \text{ cm}^3$ . Камерата е оборудвана с високопрецизен манометър и запалващо устройство (горелка). Най-напред госпожица Z запълва камерата със сух аргон до достигане на налягане  $102165 \text{ Pa}$  и след това включва източника на светлина. За  $18.00$  часа налягането достига стойност  $114075 \text{ Pa}$ . Температурата в камерата е  $22.0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

g) Изчислете количеството вещество на събрания в камерата газ.

$n_{\text{газа}}$ :

След това госпожица Z изключва светлината и включва запалващото устройство. Когато камерата се охлади до началната температура, крайното налягане е  $104740 \text{ Pa}$ .

Предложете формула (формули) на газа (газове), образувани при облъчването, и събрани в камерата. Напишете изравненото уравнение на реакцията, която протича при облъчване на разтвора.

Газ(ове):

Реакция:

h) Какво ще бъде крайното налягане в камерата след запалването, ако камерата е била пълнена в продължение на  $24$  часа преди запалване?

$p =$



Име:

Код: BUL-

---

- i) Изчислете квантовия добив на образуване на продукта, при облъчване на разтвора на  $\text{Ce (III)}$ .

Квантов добив:

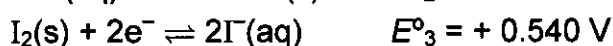
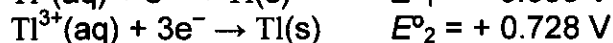
## Задача 9

6 % от общия  
брой точки

9a	9b	9c	9d	Задача 9
12	21	15	9	57

Талият съществува в две различни окислителни състояния:  $Tl^+$  and  $Tl^{3+}$ . Във воден разтвор йодидни йони могат да се свързват с йод до образуване на трийодидни йони ( $I_3^-$ ).

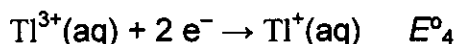
Стандартните окислително-редукционни потенциали за съответните реакции са:



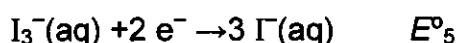
Равновесната константа на реакцията  $I_2(s) + I^-(aq) \rightarrow I_3^-(aq)$  е  $K_1 = 0.459$ .

Използвайте  $T=25^\circ\text{C}$  при решаването на тази задача.

a) Изчислете окислително-редукционните потенциали за следните реакции:



$E^\circ_4 =$



$E^\circ_5 =$

b) Напишете емпиричните формули на всички теоретично възможни неутрални съединения, които съдържат един талиев йон и всякакъв брой йодидни и/или трийодиден (трийодидни) йон (и) като анион(и).

По-горе има една емпирична формула, която би могла да принадлежи на две различни вещества (изомери). Коя е тя ?

Като използвате стандартните окислително-редукционни потенциали, посочете кой от двата изомера, споменати по-горе, е по-стабилен при стандартни условия. Напишете химичната реакция на изомеризация на другия изомер на талиев йодид.

По-стабилен изомер:

Изомеризация:

Това изомеризационно равновесие може да бъде изместено чрез комплексообразуване. Общата (сумарната) константа на образуване на комплекса по реакцията  $Tl^{3+} + 4I^- \rightarrow TlI_4^-$  е  $\beta_4 = 10^{35.7}$  (стабилитетна константа на комплекса).

- c) Напишете реакцията, която протича, когато към разтвор на по-стабилния изомер на талиев йодид се прибавя KI в излишок. Изчислете равновесната константа на тази реакция.

Реакция:

$K_2$ :

Когато към разтвор на по-стабилния изомер се прибави силна основа, се наблюдава образуне на черна утайка. След като съдържащата се в утайката вода се отстрани, останалото вещество съдържа 89.5% талий (по маса).

- d) Каква е емпиричната формула на това съединение? Покажете вашите изчисления. Напишете изравнено уравнение за образуването на това съединение.

Име:

Код: BUL-

Формула:

Уравнение: