

40. Starptautiskā
Ķīmijas olimpiāde

TEORIJA

17. jūlijs 2008.

Budapešta, Ungārija

Norādījumi

- Uz visām lapām jāuzraksta savs uzvārds un kods.
- Uzdevumu risināšanai dotas piecas stundas. Darbu var uzsākt tikai pēc komandas „START”.
- Jālieto tikai izsniegtā pildspalva un kalkulators.
- Visi rezultāti jāieraksta atbilžu lapu atbilstošajās vietās. Citur rakstīto nevērtēs. Piezīmēm jāizmanto lapu otrā puse.
- Atbilstošajās vietās, kur tas nepieciešams, jāparāda aprēķini. Ja sarežģītu aprēķinu gadījumos būs norādīta tikai pareiza atbilde bez aprēķiniem, tad nesaņems punktus.
- Darbu beidzot, visas lapas jāieliek iedotajā aploksnē. To neaizlīmē.
- Darbs nekavējoties jābeidz pēc „STOP” komandas. Aizkavēšanās par 3 minūtēm, novedīs pie darba anulēšanas.
- Neatstāt darba vietu pirms nav saņemta atļauja to darīt.
- Darbam ir 26 lapas.
- Ir pieejama darba oficiālā angļu valodas versija, ja tā ir nepieciešama precizēšanai.

KONSTANTES UN FORMULAS

Avogadro skaitlis:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Ideālās gāzes vienādojums:	$pV = nRT$
Universālā gāzu konstante:	$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	Gibsa enerģija:	$G = H - TS$
Faradeja konstante:	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$	
Planka konstante:	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$	Nernsta vienādojums:	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$
Gaismas ātrums:	$c = 3.000 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	Fotona enerģija:	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Nulle Celsija skalā:	273.15 K	Lamberta-Bēra likums:	$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon cl$

Līdzsvara konstantes aprēķinos visas koncentrācijas attiecas uz standartkoncentrāciju 1 mol/dm^3 . Visas gāzes jāpieņem par ideālām.

Periodiskā tabula ar relatīvajām atommasām

1 1 H 1.008																	2 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 -

1. Uzdevums

6% no kopējā punktu skaita

1a	1b	1c	1d	1.uzd.
4	2	8	8	22

Uzraksts uz pudeles, kurā bija atšķaidīts skābes šķīdums, bija bojāts. Varēja izlasīt tikai koncentrāciju. Tuvumā bija pH metrs, ātrs mērījums parādīja, ka ūdeņraža jonu koncentrācija ir vienāda ar uz pudeles norādīto lielumu.

- a) Jāuzraksta četru tādu skābju formulas, kuru šķīdumi varētu būt pudelē, ja zināms, ka to pH mainās par vienu vienību pēc desmitkārtīgas atšķaidīšanas.

--	--	--	--

- b) Vai ir iespējams, ka atšķaidītais šķīdums satur sērskābi?

Sērskābe: $pK_{a2} = 1.99$

Jā Nē

Ja atbilde ir „Jā”, tad jāaprēķina pH, vai vismaz jāparedz tas. Jāparāda aprēķinu gaita.

pH:

c) Vai ir iespējams, ka atšķaidītais šķīdums satur etiķskābi?

Etiķskābe: $pK_a = 4.76$

Jā Nē

Ja atbilde ir „Jā”, tad jāaprēķina pH, vai vismaz jāparedz tas. Jāparāda aprēķinu gaita.

pH:

- d) Vai ir iespējams, ka šķīdums satur EDTA (etilēndiamīntetraetiķskābi)? Var izmantot piemērotus tuvinājumus.

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

Jā Nē

Ja atbilde ir "Jā", jāaprēķina koncentrācija.

Blank area for calculation and answer.

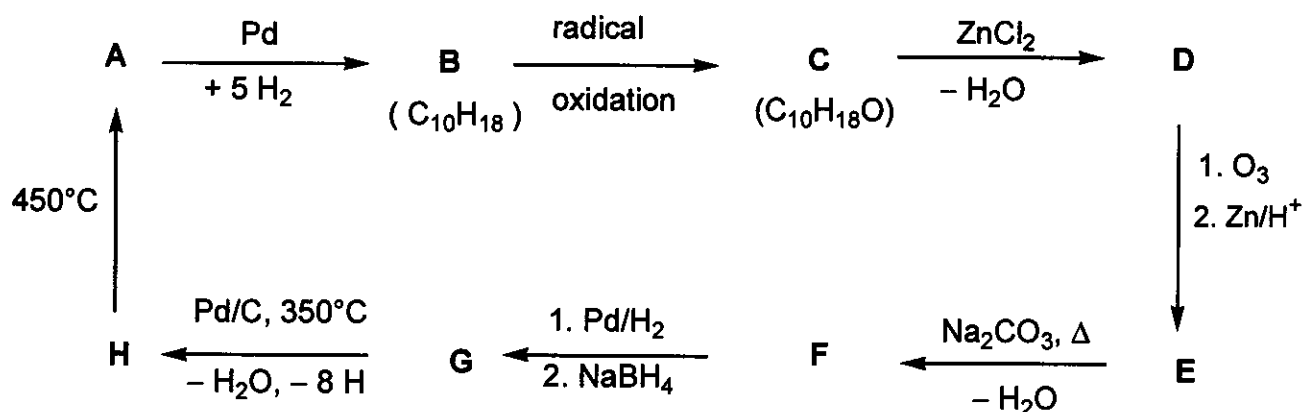
CEDTA:

2. Uzdevums

7% no kopējā punktu skaita

2. uzd.
18

Jānosaka struktūras vielām A-H (stereoķīmija nav nepieciešama), balstoties uz informāciju, kas atrodas reakcijas shēmā:



Piezīmes:

- A ir plaši pazīstams aromātiskais ogļūdeņradis.
- Vielas C heksāna šķīdums reaģē ar nātriju (novēro gāzes izdalīšanos), bet C nereaģē ar hromskābi.
- ^{13}C KMR spektroskopija uzrāda, ka vielas D and E satur tikai divu veidu CH_2 grupas.
- Ja E šķīdumu silda ar nātrija karbonātu, sākumā izveidojās nestabils starpsavienojums, kas dehidratējoties veido F.

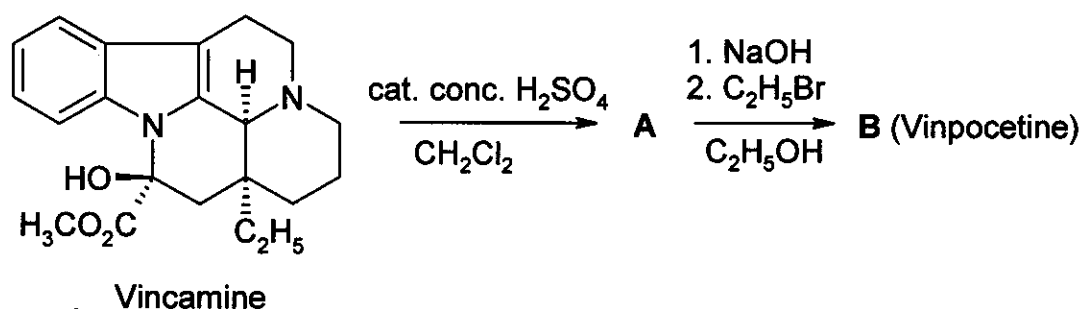
A	B	C	D
H	G	F	E

3. Uzdevums

6% no kopējā punktu skaita

3a	3b	3c	3. uzd.
4	8	2	14

Vinpoketīns (Cavinton®, Calan®) ir viens no labāk pārdotajiem medicīniskiem preparātiem, kas ir izstrādāti Ungārijā. Tā iegūšana balstās uz dabisku prekursoru (+)-vinkamīnu ($C_{21}H_{26}N_2O_3$), ko izolē no vīnogulāja *vinca minor*. (+)-Vinkamīna transformācija par vinpoketīnu notiek divās stadijās, kā attēlots zemāk.



Visi savienojumi (A - F) ir enantiomēriski tīras vielas.

- Vielas A elementsastāvs ir: C 74.97%, H 7.19%, N 8.33%, O 9.55%.
- Savienojumam B ir 3 citi stereoizomēri.

a) Jāpiedāvā struktūras starpsavienojumam A un vinpoketīnam (B).

A	B

Medikamentu metabolisma pētījumi sastāda svarīgu daļu medicīniskā preparāta dokumentācijā. Šim preparātam ir četri galvenie metabolīti, katrs no tiem veidojas no vinpoketīna (B): C un D veidojas hidrolīzes vai hidratēšanas reakcijās, bet E un F ir oksidēšanās produkti.

Piezīme:

- Metabolītu skābums samazinās rindā **C** >> **E** >> **D**. **F** nesatur skābu ūdeņradi.
- **C** un **E**, katram ir 3 citi stereoizomēri, bet **D** un **F** katram ir 7 citi stereoizomēri.
- **F** ir pentaciklisks cviterjons un tam ir tāds pats elementsastāvs kā **E**:
C 72.11%, H 7.15%, N 7.64%, O 13.10%.
- **E** iegūšanas reakcijai no **B** ir elektrofilis raksturs.
- **D** veidošanās no **B** ir gan reģio-, gan stereoselektīva.

b) Jāuzraksta viena *iespējama* struktūra katram no **C**, **D**, **E** un **F** metabolītiem!

C	D
E	F

c) Jāuzzīmē rezonances struktūra savienojumam **B**, kas izskaidro vielas **D** reģioselektīvo veidošanos un izslēdz alternatīvu reģioizomēru.

4. Uzdevums

6% no kopējā punktu skaita

4a	4b	4c	4d	4e	4. uzd.
6	2	6	8	6	28

Oksirānu (epoksīdu) pamattransformācijas veids ir cikla atvēršanās. To var izdarīt dažādos veidos.

Skābās katalīzes apstākļos reakcija noris ar katjoniem (karbkatjoniem) līdzīgu savienojumu starpniecību. Aizvietotu oksirānu gadījumā, cikla atvēršanās virziens (vienas jeb otras C-O saites šķelšana), ir atkarīgs no starpsavienojuma karbkatjona stabilitātes. Jo stabilāks ir karbkatjons, jo lielāka ir tā veidošanas varbūtība. Taču, atvērts karbkatjons (ar planāru strukturu) veidojas tikai tad, ja tas ir trešējais, benzil vai alilkarbkatjons.

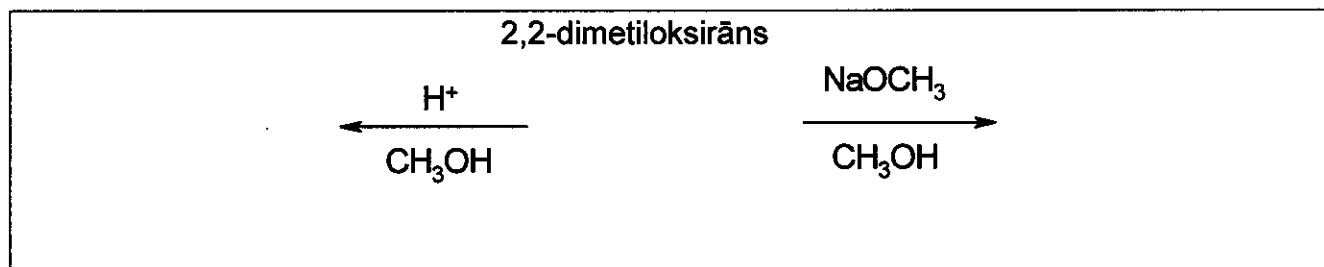
Bāziskās katalīzes apstākļos, pārsvarā notiek mazāk stēriski traucētas C-O saites šķelšana.

Stereoķīmija jāievēro visā uzdevumā.

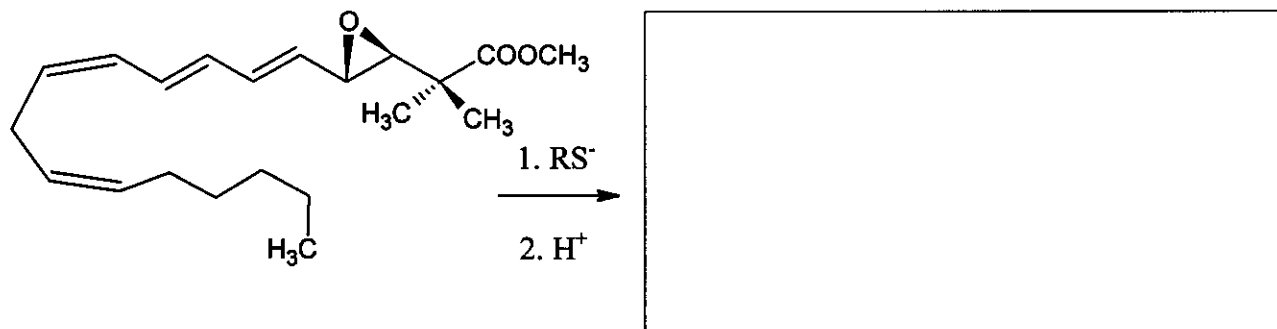
Nepieciešamības gadījumā, lai attēlotu stereoķīmiju, jāizmanto tikai

— — saišu simbolus un neko citu.

- a) Jāuzzīmē struktūra izejvielai un pamatproduktiem, ja 2,2-dimetil-oksirāns (1,2-epoksi-2-metilpropāns) reaģē ar metanolu zemā temperatūrā ar sekojošiem katalizatoriem:
- sērskābe
 - NaOCH₃.



- b) Jāuzzīmē struktūra pamatproduktam, ja ar tiolātu (RS⁻) tiek atvērts epoksīda cikls zemāk parādītā leikotriēna struktūrā.



Dažādi poraini **skābie** alumosilikāti arī var tikt izmantoti par katalizatoriem alkiloksirānu transformācijās. Līdz ar cikla atvēršanu, cikliska dimerizēšanās ir pamatpārvērtības

virziens, kura rezultātā galvenokārt veidojas 1,4-dioksānu atvasinājumi (sešlocekļu piesātināti cikli ar diviem skābekļa atomiem 1. un 4. stāvoklī).

- c) Jāuzzīmē struktūru(as) visvarbūtīgākajam 1,4-dioksāna atvasinājumam(iem), ja par izejvielu izmanto (S)-2-metiloksirānu ((S)-1,2-epoksi-propānu). Jāparāda arī izejvielas struktūra.

(S)-2-metiloksirāns produkts

- d) Jāuzzīmē struktūru(as) aizvietotam(iem) 1,4-dioksānam(iem), ja par izejvielu izmanto (R)-1,2-epoksi-2-metilbutānu ((R)-2-etil-2-metiloksirānu). Jāparāda arī izejvielas struktūra.

(R)-1,2-epoksi-2-metilbutāns:

- e) Uzzīmē struktūru(as) aizvietotam(iem) 1,4-dioksānam(iem), ja šo reakciju veic ar racemisko 1,2-epoksi-2-metilbutānu (2-etil-2-metiloksirānu).

5. Uzdevums 7% no kopējā punktu skaita

5a	5b	5.uzd
67	33	100

A un **B** ir baltas kristāliskas vielas. Abas labi šķīst ūdenī un tās var karsēt līdz 200°C, nemainot sastāvu, bet abas sadalās augstākā temperatūrā. Ja pie ūdens šķīduma, kas satur 20,00 g **A** (vide vāji bāziska pH ≈ 8.5-9) pielej šķīdumu, kas satur 11,52 g **B** (vide vāji skāba pH ≈ 4.5-5), tad veidojas baltas nogulsnes **C**, kuru masa pēc filtrēšanas, mazgāšanas un žāvēšanas ir 20,35 g. Filtrāts būtībā ir neitrāls un, reaģējot ar paskābinātu KI šķīdumu, veido brūnu krāsojumu. Ja filtrātu vārot ietvaicē, neparādās atlikums.

Karsējot vielu **A** bez gaisa piekļuves, iegūst baltu kristālisku vielu **D**. Eksotermiskā reakcijā ar ūdeni **D** veido bezkrāsainu šķīdumu. Ja to uzglabā vaļējā traukā, tad lēni nogulsņējas balta kristāliska viela **E** un veidojas dzidrs ūdens. Ilgstoši uzglabājot gaisā istabas temperatūrā, kristāliskā viela **D** arī pārvēršas par **E**. Karsējot **D** 500 °C gaisā, veidojas cita balta viela **F**, kas vāji šķīst ūdenī un tās masa ir tikai 85.8% no **E**, ko iegūtu no tāda paša daudzuma **D**. Viela **F**, reaģējot ar paskābinātu KI šķīdumu, veido brūnu krāsojumu.

E var pārvērst par **D**, bet nepieciešamā karsēšanas temperatūra ir 1400 °C. Vielu **B** un **D** reakcijā ūdens vidē veidojas **C** nogulsnes un izdalās raksturīga smarža.

a) Jāuzraksta formulas vielām **A - F**

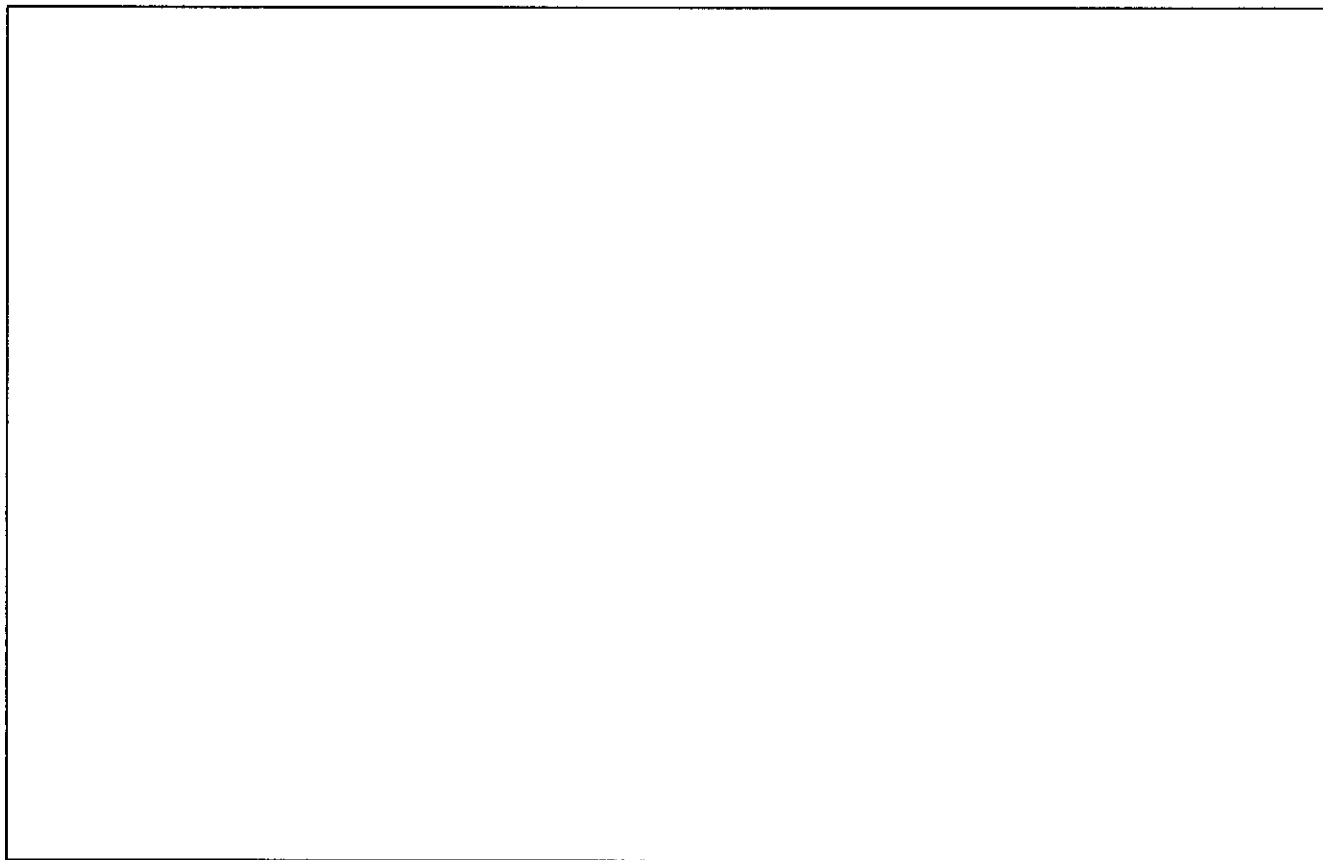
A	B	C
D	E	F

b) Jāuzraksta visu pieminēto reakciju vienādojumi. (Vienādojums termiskai **B** sadalīšanai nav jāraksta.)

Vienādojumi:

Uzvārds:

Kods: LAT-



6. Uzdevums 7% no kopējā punktu skaita

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

Novērota vieglu, zaļganu nogulšņu veidošanos, ja hlora gāze tiek burbuļota caur ūdeni temperatūrā, kas ir tuva tā sasalšanas punktam. Līdzīgas nogulsnes veidojas ar citām gāzēm: metānu un cēlgāzēm. Šie savienojumi ir ļoti interesanti, jo tā sauktie metāna hidrāti iespējams lielos daudzumos atrodas brīvā dabā (daudzumi ir salīdzināmi ar citiem dabas gāzes avotiem).

Visām šīm nogulsnēm ir līdzīga struktūra. Temperatūrā, kas ir nedaudz virs ūdens sasalšanas punktu, ūdens molekulas izveido struktūru ar ūdeņraža saitēm. Ievietojoties ūdens struktūras dobumos, gāzes molekulas stabilizē šo struktūru un izveido klatrātus.

Hlora un metāna klatrātu kristāliem ir viena un tā pati struktūra. Tās pamatīpašība ir dodekaedru izveidošanās ar 20 ūdens molekulām. Par kristāla elementāršūnu var iztēloties telpā centrētu kubisku veidojumu, kas ir veidots no šiem dodekaedriem, kuri ir gandrīz sfēriski objekti. Dodekaedri savā starpā ir savienoti ar papildus ūdens molekulām, kas atrodas šūnas skaldnēs. Uz katras šūnas skaldnes atrodas divas ūdens molekulas. Katras elementāršūnas šķautnes garums ir 1.182 nm.

Tādā struktūrā ir divu veidu dobumi. Viens ir dodekaedra iekšējā telpā (A). Šie ir nedaudz mazāki par otra veida dobumiem (B), kuri katrā elementāršūnā ir 6.

a) Cik A tipa dobumu ir elementāršūnā?

b) Cik ūdens molekulu ir elementāršūnā?

c) Ja visi dobumi satur viesu molekulas, cik liela ir ūdens un viesu molekulu attiecība?

d) Metāna hidrāts veido struktūru, kas atbilst c) jautājumam temperatūrā 0-10 °C robežās. Cik liels ir klatrāta blīvums?

Būvums:

- e) Hlora hidrāta blīvums ir 1.26 g/cm^3 . Cik liela ir ūdens un viesu molekulu attiecība kristālā?

Attiecība:

Kuri no dobumiem visticamāk ir aizpildīti ideālā hlora hidrāta kristālā? Atzīmē vienu vai vairākas atbildes.

- Daži A Daži B Visi A Visi B

Kovalentie rādiusi atspoguļo attālumus starp atomiem, ja tie ir kovalenti saistīti. Nesaistītie jeb van der Vālsa rādiusi dod atomu izmērus, ja tie nav kovalenti saistīti (modelēti kā cietas sfēras).

Atoms	Kovalents rādiuss (pm)	Nesaistīts rādiuss (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

f) Balstoties uz doto atomu kovalentiem un nesaistītiem rādiusiem, kur iespējams, aptuveni jānosaka dobumu vidēja rādiusa augšējā un apakšējā robeža. Jāparāda domu gaita.

$$< r(A) < \qquad \qquad < r(B)$$

Apskata sekojošu procesu:



g) Pamatojoties uz šo reakciju dotiem virzieniem 4 °C temperatūrā, kādas ir zemāk doto molāro daudzumu zīmes? Atzīmē ar –, 0 vai +.

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

7. Uzdevums 8% no kopējā punktu skaita

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

Ditionāts ($S_2O_6^{2-}$) ir diezgan inerts neorganisks jons. To var pagatavot, sēra dioksīdu nepārtraukti burbuļojot caur ledus aukstu ūdeni, kuram nelielās porcijās pakāpeniski pievieno mangāna dioksīdu. Šajos apstākļos veidojas ditionāta un sulfāta joni.

a) Jāuzraksta šo divu reakciju vienādojumi.

Pēc reakcijas pabeigšanas, maisījumam pievieno $Ba(OH)_2$ līdz pilnīgai sulfāta jonu izgulsnēšanai. Tam seko Na_2CO_3 pievienošana.

b) Jāuzraksta vienādojums reakcijai, kas noris pievienojot Na_2CO_3 .

Nātrija ditionāts tālāk tiek kristalizēts, ietvaicējot daļu šķīdinātāja. Iegūtie kristāli viegli šķīst ūdenī un neveido nogulsnes ar $BaCl_2$ šķīdumu. Ja kristāli tiek karsēti pie konstantas temperatūras $130\text{ }^\circ\text{C}$, tad novēro masas samazināšanos par 14.88%. Iegūtais baltais pulveris šķīst ūdenī un neveido nogulsnes ar $BaCl_2$ šķīdumu. Ja iepriekš iegūto kristālu jaunu paraugu iztur $300\text{ }^\circ\text{C}$ dažas stundas, tad novēro masas samazināšanos par 41.34%. Iegūtais baltais pulveris šķīst ūdenī un veido nogulsnes ar $BaCl_2$ šķīdumu.

c) Jānorāda iegūto kristālu sastāvs un jāuzraksta reakcijas vienādojumi diviem procesiem, kas noris karsēšanas laikā.

Formula:

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

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

Kaut gan ditionāts ir diezgan labs reducētājs no termodinamiskā viedokļa, tas nereaģē ar oksidētājiem šķīdumos istabas temperatūrā. Taču pie 75 °C, tas var tikt oksidēts skābos šķīdumos. Kinētisko eksperimentu sērija tika veikta ar bromu kā oksidētāju.

d) Jāuzraksta vienādojums broma reakcijai ar ditionāta jonu.

Reakcijas sākuma ātrums (v_0) tika noteikts vairākos eksperimentos 75 °C.

$[\text{Br}_2]_0$ (mmol/dm ³)	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6]_0$ (mol/dm ³)	$[\text{H}^+]_0$ (mol/dm ³)	v_0 (nmol dm ⁻³ s ⁻¹)
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) Jānosaka reakcijas kārtā attiecībā pret Br_2 , H^+ un $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, eksperimentālais kinētiskais vienādojums, kā arī ātruma konstantes vērtība un mērvienība.

Reakcijas kārtā pret Br_2 :

pret H^+ :

pret $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$:

Eksperimentālais kinētiskais vienādojums:

k :

Līdzīgā eksperimentā, hlors, bromāta jons, ūdeņraža peroksīds un dihlromāta jons tika izmantoti kā oksidētāji 75 °C. Kinētiskie vienādojumi šiem procesiem ir analogiski jau apskatītai reakcijai ar bromu, visu ātruma konstanšu mērvienības ir vienādas, vērtības ir sekojošas: $2.53 \cdot 10^{-5}$ (Cl_2), $2.60 \cdot 10^{-5}$ (BrO_3^-), $2.56 \cdot 10^{-5}$ (H_2O_2), un $2.54 \cdot 10^{-5}$ ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Eksperimenti tika arī veikti ar skābu nātrija ditionāta šķīdumu bez jebkāda oksidētāja. Sekojot procesam ar UV spektrofotometriju, novēro lēnu jaunas absorbcijas joslas rašanos pie 275 nm. Kaut gan hidrogēnsulfāta jons ir detektējams reakcijas produkts, tas neabsorbē gaismu ar viļņa garumu virs 200 nm.

- f) Noteikt pamatdaļiņu formulu, kas ir atbildīgas par jaunas absorbcijas joslas rašanos un uzrakstīt vienādojumu ķīmiskai reakcijai, kas noris bez oksidētāja.

Pamatdaļiņas:

Reakcija:

Novērojot absorbciju pie 275 nm, tika veikts eksperiments ar sekojošām sākuma koncentrācijām: $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0022 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4] = 0.70 \text{ mol/dm}^3$, un 75 °C temperatūrā. Novēro pseido pirmās kārtas kinētisko līkni ar reakcijas puslaiku 10 stundas un 45 minūtes.

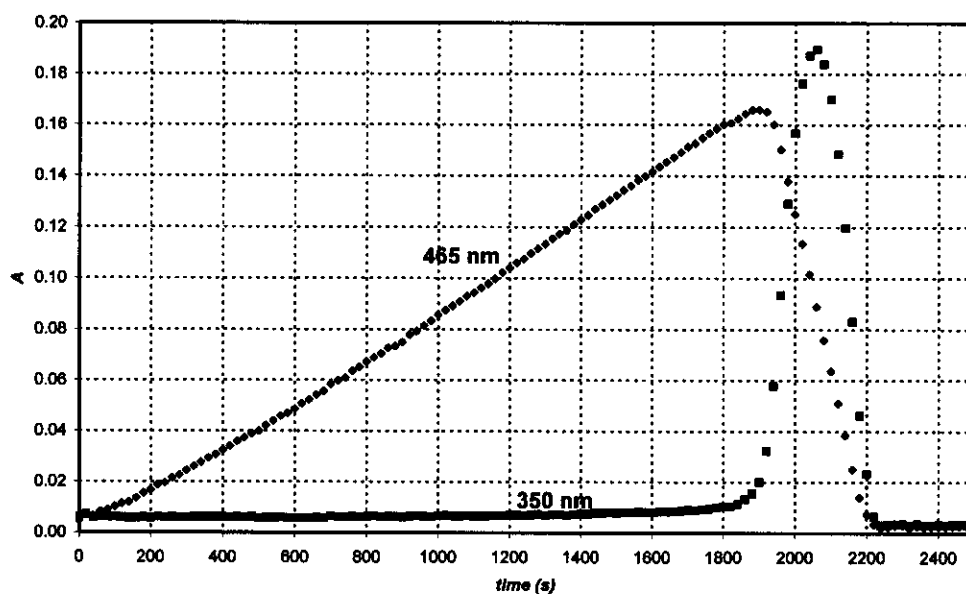
- g) Aprēķināt reakcijas ātruma konstanti.

k:

Aplūkojot reakciju, kurā izmanto oksidētāju, iāpiedāvā ķīmisko vienādojumu reakcijas ātrumu noteicošajai stadijai.

Ātrumu noteicošā stadija:

Ja reakcijā ar ditionātu kā oksidētāju izmanto periodāta jonu (ūdens šķīdumos eksistē kā H_4IO_6^-), 75 °C temperatūrā, vienā eksperimentā pie diviem dažādiem viļņa garumiem novēro divas kinētiskās līknes, kas ir parādītas attēlā. Sākuma koncentrācijas bija $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0519 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4] = 0.728 \text{ mol/dm}^3$. Pie 465 nm, absorbē tikai I_2 un tā molārais absorbcijas koeficients ir $715 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Pie 350 nm, absorbē tikai I_3^- un tā molārais absorbcijas koeficients ir $11000 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Optiskā ceļa garums bija 0.874 cm.



- h) Uzraksti ķīmiskos vienādojumus reakcijai, kura noris apgabalā, kur absorbcija pie 465 nm pieaug, un kas noris apgabalā, kur absorbcija pie 465 nm samazinās.

Pieaug:

Samazinās:

Aprēķināt maksimālās absorbcijas sagaidāmo laiku kinētiskai līknei uzņemtai pie 465 nm.

t_{\max} :

Kinētiskai līknei pie 465 nm, aptuveni jānosaka saigaidāmo slīpumu attiecību līknes apgabaliem ar pieaugušo un samazināmo absorbciju.

Slīpumu attiecība:

8. Uzdevums 7 % no kopējā punktu skaita

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

Z bija laba studente, viņas pētnieciskā darba tēma bija noteikt visu lantanīdu(III) jonu kompleksveidošanu ar jauna veida ligandiem. Kādu dienu viņa ar spektrofotometru pārbaudīja UV absorbciju Ce(III) joniem ar vāju kompleksveidojošu ligandu. Viņa novēroja, ka noslēgtā šūnā 12 stundu eksperimenta beigās veidojas mazi burbuļi. Drīz viņa noskaidroja, ka, lai novērotu burbuļus, ligands nav nepieciešams. Viņa turpināja eksperimentu ar skābu CeCl₃ šķīdumu. Burbuļi neveidojās, ja šķīdumu turēja vienkārši neieslēgtā spektrofotometrā. Turpmāk Z izmantoja mazu kvarca kolbiņu, kurā ievietoja hlorīda jonoselektīvu elektrodu, un regulāri ņēma paraugus spektroskopiskiem mērījumiem. Viņa kalibrēja hlorīda jonoselektīvo elektrodu, lietojot divus dažādus NaCl šķīdumus un ieguva sekojošus rezultātus:

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

- a) Jāuzraksta formula hlorīdjonu koncentrācijas aprēķināšanai nezināmā paraugā, izmantojot iepriekš iegūtos elektroda sprieguma (E) datus.

[Cl⁻] =

Studente Z noteica arī Ce³⁺ molāro absorbcijas koeficientu ($\epsilon = 35.2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) pie 295 nm, un katram gadījumam arī Ce⁴⁺ absorbcijas koeficientu ($\epsilon = 3967 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

- b) Jāuzraksta formula Ce³⁺ koncentrācijas aprēķināšanai, izmantojot absorbcijas nolasījumus pie 295 nm (A), kas mērīti CeCl₃ saturošam šķīdumam (kivetes optiskā ceļa garums: 1.000 cm).

[Ce³⁺] =

Z pagatavoja šķīdumu, kas satur 0.0100 mol/dm³ CeCl₃ un 0.1050 mol/dm³ HCl, un sāka eksperimentu, ieslēdzot kvarca lampu. HCl neabsorbē pie 295 nm.

- c) Cik liela bija sagaidāmā sākotnējā absorbcija un spriegums?

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

$E =$

Pirms kvantitatīva eksperimenta Z uzkrāja izdalījušos gāzi uzmanīgi neitralizētā metiloranža (skābju-bāzu un redoks indikators) šķīdumā. Burbuļot gāzi caur šķīdumu, krāsa neizmainījās un neizzuda pat pēc dienas.

- d) Jāuzraksta divu gāzu formulas, kuras sastāv no apgaismotā parauga sastāvā esošiem ķīmiskajiem elementiem, bet kuras neatbilst eksperimentāliem datiem.

Kvantitatīva eksperimenta laikā viņa regulāri noteica absorbciju un spriegumu. Spektrofotometrisko mērījumu precizitāte ir ± 0.002 , bet sprieguma mērījumu ± 0.3 mV.

laiks (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) Jānovērtē Ce^{3+} , Cl^- un H^+ jonu koncentrācijas maiņas vidējais ātrums.

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

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

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

Nākošajā dienā Z lietoja spēcīgu monohromātisku gaismas staru (254 nm) ar intensitāti 0.0500 W. Viņa virzīja gaismu caur 5 cm garu kvarca fotoreaktoru, pildītu ar to pašu skābo CeCl_3 šķīdumu, kuru lietoja iepriekš. Viņa noteica molāro absorbcijas koeficientu Ce^{3+} ($\epsilon = 2400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) pie 254 nm.

- f) Cik procentu gaismas tika aborbēts šajā eksperimentā?

Iekārtā bija iespējams laist gāzi vispirms caur žāvēšanas caurulīti, kas saistīja ūdens tvaikus, un tālāk uzkrāt noslēgtā kamerā, kuras tilpums bija 68 cm^3 . Kamerai bija pievienots augstas precizitātes manometrs un aizdedzinātājs. Viņa vispirms piepildīja kameru ar sausu argonu spiedienā 102165 Pa, tad ieslēdza lampu. Pēc 18.00 stundām spiediens sasniedza 114075 Pa. Ierīces temperatūra bija $22.0 \text{ }^\circ\text{C}$.

g) Jāaprēķina kamerā uzkrātās gāzes daudzums.

n_{gas} :

Šajā vietā Z izslēdza gaismu un ieslēdza aizdedzinātāju. Kad kamera atdzisa līdz sākotnējai temperatūrai, tās spiediens bija 104740 Pa.

Jānosaka gāzes(u) formula(s), kas veidojās un tika uzkrātas. Jāuzraksta vienādojums sākotnējai ķīmiskajai reakcijai, kas notika apgaismošanas rezultātā.

Gāze(es):

Reakcija:

h) Cik liels būtu kameras beigu spiediens pēc sadegšanas, ja pirms tās satura aizdedzināšanas to piepildītu 24 stundas?

$p =$

i) Jāaprēķina kvantu iznākumus produktiem, kas veidojas Ce(III) šķīdumā.

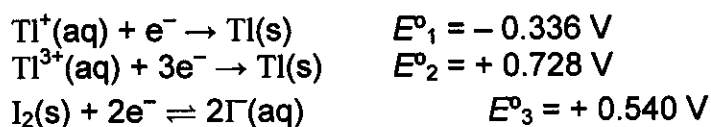
Kvantu iznākumi:

9. Uzdevums 6% no kopējā punktu skaita

9a	9b	9c	9d	9. uzd.
12	21	15	9	57

Tallijs eksistē divās dažādās oksidēšanas pakāpēs: Tl^+ un Tl^{3+} . Jodīda joni var apvienoties ar jodu, veidojot I_3^- jonus ūdens šķīdumos.

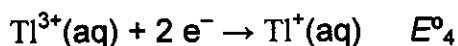
Standarta redoks potenciāli reakcijām ir sekojoši:



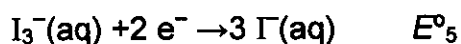
Līdzsvara konstante reakcijai $I_2(s) + I^-(aq) \rightarrow I_3^-(aq)$: $K_1 = 0.459$.

Jāizmanto $T=25^\circ\text{C}$ visā uzdevumā.

a) Aprēķini redoks potenciālus sekojošām reakcijām:



$E^\circ_4 =$



$E^\circ_5 =$

b) Uzraksti empīriskās formulas visiem teorētiski iespējamiem neitrāliem savienojumiem, kas satur vienu tallija jonu un jebkuru skaitu jodīda un/jeb trijodīda jonu kā anjonu(s).

Eksistē viena empīriskā formula kas var atbilst diviem dažādiem savienojumiem. Uzraksti šo empīrisko formulu?

Balstoties uz standartredoks potenciāliem, kurš no diviem iepriekš minētiem izomēriem ir stabils standartapstākļos? Uzraksti ķīmisko reakciju tallija jodīda otra izomēra izomerizēšanai.

Stabilākš:

Izomerizācija:

Kompleksveidošanās var nobīdīt šo līdzsvaru. Kumulatīva kompleksa veidošanās konstante reakcijai $Tl^{3+} + 4I^- \rightarrow TlI_4^-$ ir $\beta_4 = 10^{35.7}$

- c) Jāuzraksta reakcija, kas noris, ja stabilākā tallija jodīda izomēra šķīdumu apstrādā ar KI pārākumu. Jāaprēķina šīs reakcijas līdzsvara konstante.

Reakcija:

K_2 :

Ja stabilākā tallija jodīda izomēra šķīdumu apstrādā ar stipri bāzisku reaģentu, novēro melna savienojuma nogulsņēšanos. Aizvadot visu ūdens daudzumu no nogulsnēm, iegūst vielu, kas satur 89.5% tallija (pēc masas).

- d) Kāda ir šīs vielas empīriskā formula? Jāparāda aprēķini. Jāuzraksta šī savienojuma veidošanās vienādojums.

Uzvārds:

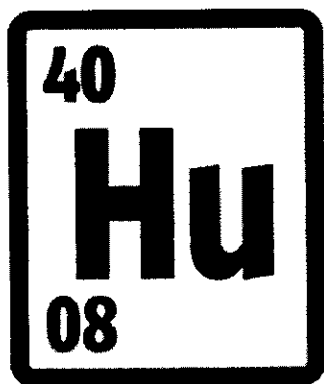
Kods: LAT-

Formula:

Vienādojums:

Фамилия: _____

Код: LAT-____



40-я Международная
химическая олимпиада

Теоретический тур

17 июля 2008 г.
Будапешт, Венгрия

Фамилия: _____

Код: LAT-_____

Инструкция

- В верхней части каждого листа заданий впишите латинскими буквами свою фамилию и к коду страны добавьте свой номер, обозначенный на вашем рабочем месте.
- На выполнение работы вам дается 5 часов. Начинайте работать только по команде СТАРТ.
- Разрешается пользоваться только выданными вам ручкой и калькулятором.
- Все результаты должны быть вписаны в специально отведенные места листов заданий. Написанное вне указанных мест оцениваться не будет. Для черновика используйте оборотные стороны листов.
- Там, где указано, вы должны привести необходимые расчеты. Если вы укажете только конечный результат решения сложного задания, даже правильный, все равно за это задание вы получите ноль баллов.
- По окончании работы вы должны вложить все листы в выданный вам конверт. Не заклеивайте конверт.
- Вы должны немедленно остановить работу по команде СТОП. При задержке в 3 минуты за всю вашу работу вам могут поставить 0 баллов.
- Не покидайте своего места, пока не получите разрешения от организаторов.
- Комплект для теоретического тура состоит из 30 листов.
- Вы можете попросить у организаторов официальную английскую версию, но только в целях уточнения неясных мест в русском тексте.

Фамилия: _____

Код: LAT- _____

Константы и формулы

Постоянная
Авогадро:

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

Уравнение
идеального газа:

$$pV = nRT$$

Универсальная
газовая
постоянная:

$$R = 8.314 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$$

Энергия Гиббса:

$$G = H - TS$$

Число Фарадея:

$$F = 96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$$

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

Постоянная
Планка:

$$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж с}$$

Уравнение
Нернста:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{ок}}}{c_{\text{ред}}}$$

Скорость света:

$$c = 3.000 \cdot 10^8 \text{ м с}^{-1}$$

Энергия фотона:

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

Нулевая точка
на шкале
Цельсия:

$$273.15 \text{ К}$$

Закон Бугера-
Ламберта-Бэра:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon c l$$

В расчетах, связанных с константами равновесия, в качестве стандартной концентрации принимайте 1 моль/л. Считайте газы идеальными во всех заданиях.

Периодическая таблица и относительные атомные массы элементов

1 H 1.008																	18 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 -	91 Pa -	92 U -	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

Фамилия: _____

Код: LAT-____

-	232.04	231.04	238.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
---	--------	--------	--------	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

Фамилия: _____

Код: LAT-_____

Задание 1

6 баллов

Вопрос	1a	1b	1c	1d	Задание 1
Очки	4	2	8	8	22

В сосуде находится разбавленный водный раствор кислоты. Этикетка на сосуде повреждена, можно прочесть только молярную концентрацию кислоты.

С помощью рН-метра измерили молярную концентрацию ионов водорода в растворе. Оказалось, что она совпадает с концентрацией кислоты, указанной на этикетке.

- а) **Впишите в клеточки** формулы четырех кислот, растворы которых могли бы находиться в сосуде, если известно, что при разбавлении водных растворов этих кислот в 10 раз значение рН меняется на 1.

--	--	--	--

- б) **Может ли** в сосуде находиться разбавленный раствор серной кислоты? Поставьте галочку в нужной клетке.

Для справки: для серной кислоты определено значение $pK_{a2} = 1.99$.

Да Нет

Если вы ответили «Да», рассчитайте рН раствора.

рН:

Фамилия: _____

Код: LAT-_____

с) **Может ли** в сосуде находиться разбавленный раствор уксусной кислоты?

Поставьте галочку в нужной клетке.

Для справки: для уксусной кислоты $pK_a = 4.76$.

Да

Нет

Если вы ответили «Да», рассчитайте pH раствора (или, по крайней мере, попытайтесь оценить его), приведите ваши расчеты.

Расчеты:

pH:

Фамилия: _____

Код: LAT-____

d) **Может ли** в сосуде находиться раствор ЭДТА (этилендиаминтетрауксусной кислоты)?

Поставьте галочку в нужной клетке.

Да

Нет

Для справки: для ЭДТА $pK_{a1} = 1.70$, $pK_{a2} = 2.60$, $pK_{a3} = 6.30$, $pK_{a4} = 10.60$.

Если вы ответили «Да», рассчитайте молярную концентрацию кислоты (с). При решении задачи можете использовать разумные упрощающие приближения.

Расчеты:

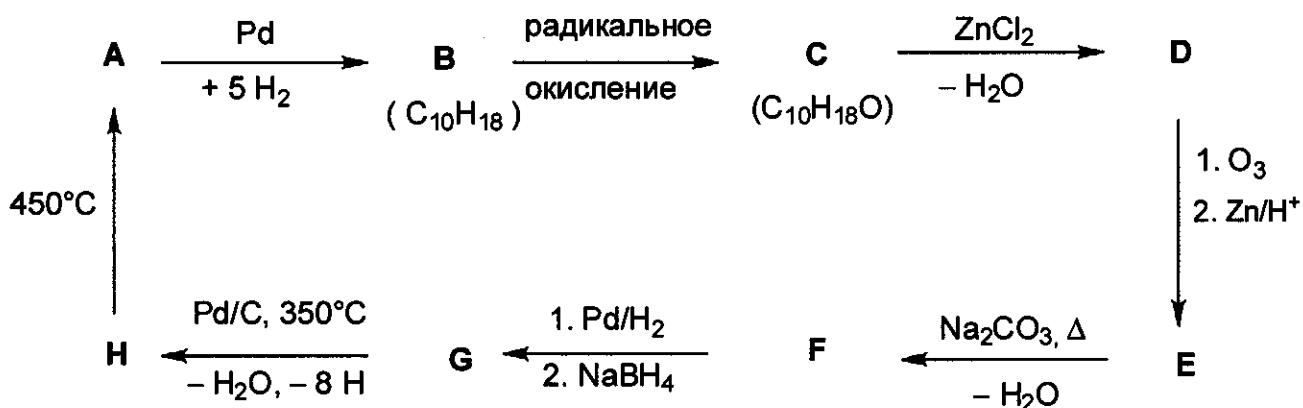
СЭДТА:

Задание 2

7 баллов

Задание 2
18 очков

Определите структуру соединений А–Н (без учета стереохимии), исходя из информации, представленной на схеме:



Учтите, что:

- А – широко известный ароматический углеводород.
- Раствор С в гексане реагирует с натрием с выделением газа, но С не взаимодействует с хромовой кислотой.
- Как D, так и E содержат только два типа CH₂-групп (по результатам ¹³C ЯМР-спектроскопии).
- При нагревании раствора E с карбонатом натрия сначала образуется неустойчивый интермедиат, который превращается в F в результате дегидратации.

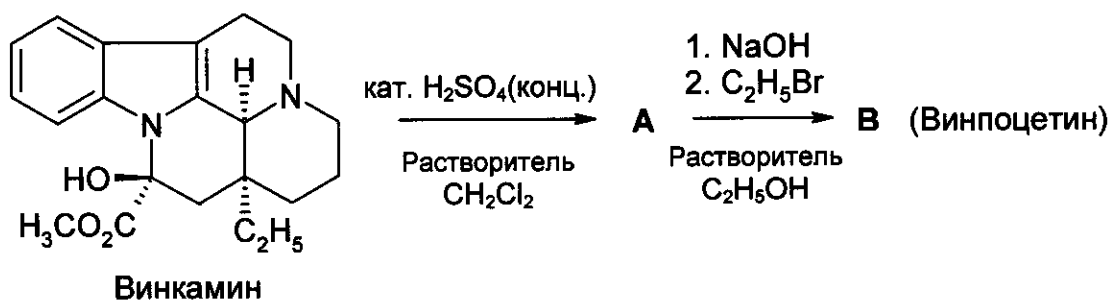
A	B	C	D
H	G	F	E

Задание 3

6 баллов

Вопрос	3a	3b	3c	Задание 3
Очки	4	8	2	14

Винпоцетин (Cavinton®, Calan®) – одно из самых успешно продаваемых венгерских лекарств. Его получают из природного предшественника, (+)-винкамина ($C_{21}H_{26}N_2O_3$), который выделяют из винного дерева, *vinca minor*. Превращение (+)-винкамина в Винпоцетин осуществляется в две стадии, приведенные ниже.



Все соединения (от А до F) – энантиомерно чистые.

- Элементный состав А: С 74.97%, Н 7.19%, N 8.33%, О 9.55%.
- В имеет 3 других стереоизомера.

а) Изобразите структуры интермедиата А и Винпоцетина (В).

А	В
---	---

Для описания любого лекарства необходимо исследовать пути его метаболизма. Так, были обнаружены четыре соединения, каждое из которых образуется непосредственно из Винпоцетина В: вещества С и D образуются в результате реакций гидролиза или гидратации, а вещества Е и F являются продуктами окисления.

Фамилия: _____

Код: LAT- _____

Учтите, что:

- Кислотность соединений убывает в ряду $C \gg E \gg D$. Вещество **F** не содержит подвижных протонов.
- Каждое из соединений **C** и **E** имеет по 3 других стереоизомера, а каждое из соединений **D** и **F** имеет по 7 других стереоизомеров.
- Вещество **F** является пентациклическим цвиттер-ионом и имеет такой же элементный состав, как **E**, а именно: C 72.11%, H 7.15%, N 7.64%, O 13.10%.
- Одной из стадий в образовании **E** из **B** является электрофильная атака.
- Вещество **D** образуется из **B** регио- и стереоселективно.

b) Изобразите по одной **возможной** структуре для каждого из соединений **C**, **D**, **E** и **F**.

C	D
E	F

c) Изобразите ту резонансную структуру **B**, которая объясняет региоселективность образования **D**.

Задание 4

6 баллов




Вопрос	4a	4b	4c	4d	4e	Задание 4
Очки	6	2	6	8	6	28

Основным путем превращения оксиранов (эпоксидов) является раскрытие цикла, которое может осуществляться различными путями.

Раскрытие цикла, катализируемое кислотами, происходит через образование катионных интермедиатов (типа карбениевых ионов). В замещенных оксиранах направление раскрытия цикла (то, какая из связей C–O разрывается) определяется устойчивостью промежуточного иона: чем более устойчив карбениевый ион, тем более вероятно его образование. Однако открытые карбениевые ионы с планарной структурой образуются в качестве интермедиата, только если они являются третичными, бензильными или аллильными.

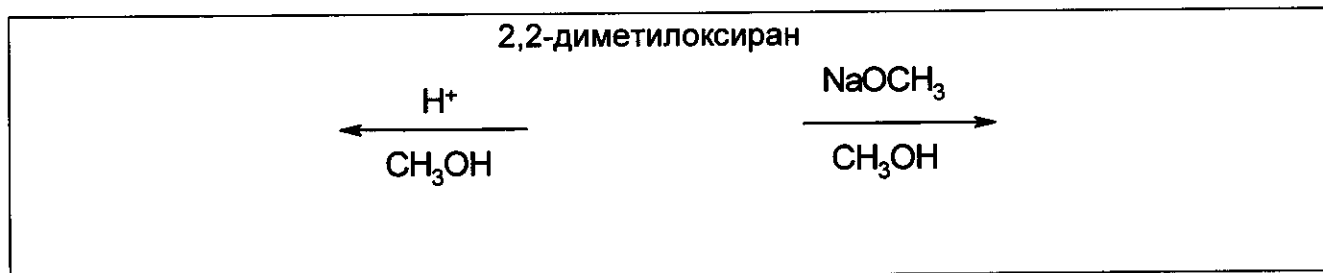
Если раскрытие цикла происходит под действием основания, то преимущественно разрывается наименее стерически затрудненная связь C–O.

Важно. При выполнении задания будьте внимательны и везде указывайте стереохимию.

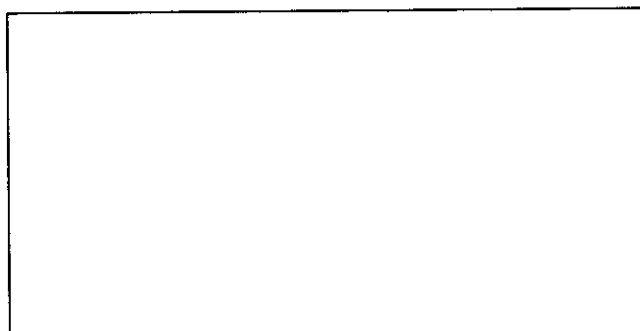
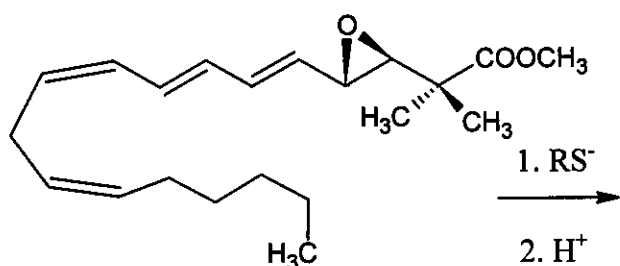
Для обозначения химических связей при описании стереохимии используйте только символы   .

а) **Изобразите** структуру 2,2-диметилоксирана (1,2-эпокси-2-метилпропана), а также основных продуктов его реакции с метанолом при пониженной температуре при использовании в качестве катализатора:

- (i) серной кислоты;
- (ii) NaOCH₃.

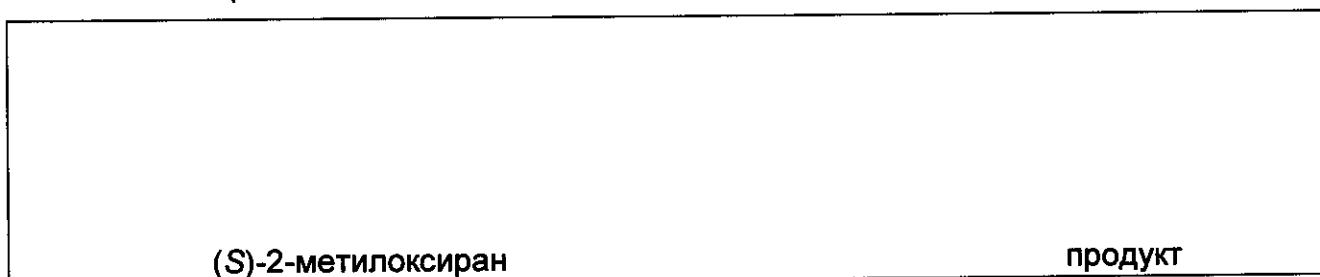


- b) **Изобразите** структуру основного продукта, который образуется в реакции раскрытия эпоксидного цикла приведенного ниже соединения при его взаимодействии с тиолят-анионом (RS^-) и последующем подкислении.



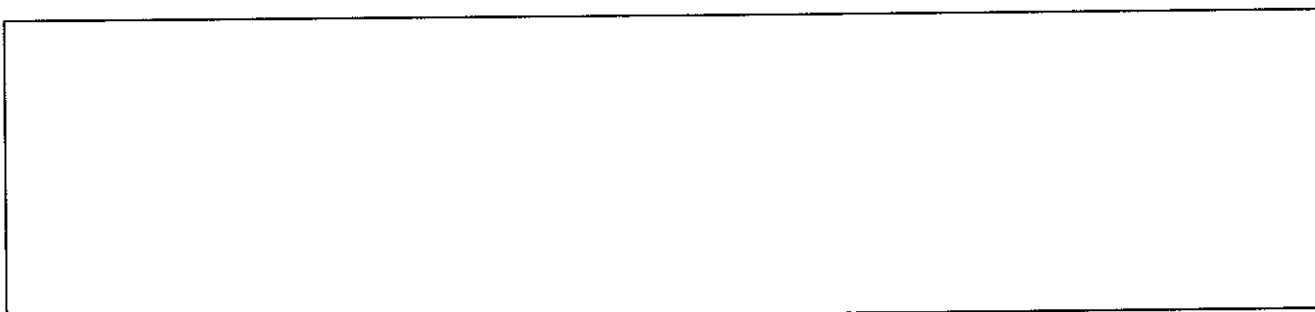
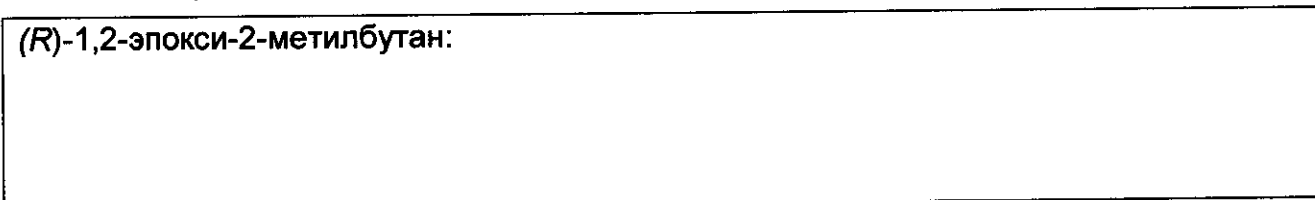
Различные пористые алюмосиликаты **кислой** природы также могут выступать катализаторами превращений алкилоксиранов. В этом случае, помимо раскрытия цикла, основным направлением реакции является образование производных 1,4-диоксана. (Диоксан представляет собой шестичленный насыщенный гетероцикл с двумя атомами кислорода в положениях 1 и 4.)

- c) **Изобразите** структуру (*S*)-2-метилоксирана ((*S*)-1,2-эпоксипропана) и структуру(ы) наиболее вероятного производного 1,4-диоксана, образующегося из него при катализе алюмосиликатами.



- d) **Изобразите** структуру (*R*)-1,2-эпоксипропана ((*R*)-2-этил-2-метилоксирана) и структуру(ы) замещенных 1,4-диоксана(ов), образующихся из него в реакции, катализируемой алюмосиликатами.

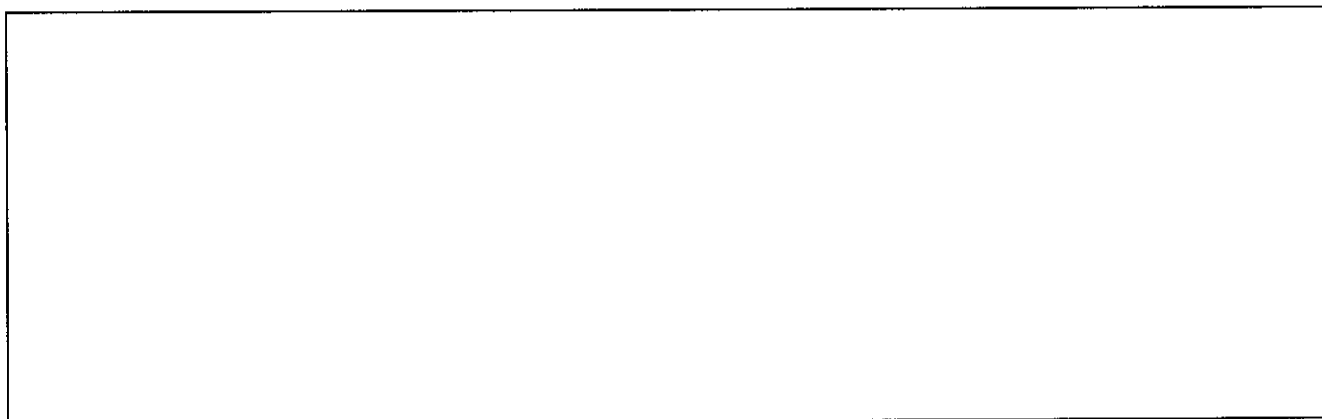
(*R*)-1,2-эпоксипропан:



Фамилия: _____

Код: LAT- _____

- е) **Изобразите** структуру(ы) замещенных 1,4-диоксана(ов), образующихся в реакции, катализируемой алюмосиликатами, если исходным эпоксидом является рацемический 1,2-эпокси-2-метилбутан (2-этил-2-метилоксиран).



Задание 5

7 баллов

Вопрос	5a	5b	Задание 5
Очки	67	33	100

A и **B** представляют собой белые кристаллические вещества. Они оба очень хорошо растворимы в воде, не меняют свой состав при умеренном нагревании (до 200 °С), но разлагаются при более сильном нагревании. Если к водному раствору, содержащему 20.00 г **A** (имеющему слабощелочную среду, $pH \approx 8.5-9$), прибавить водный раствор, содержащий 11.52 г **B** (имеющий слабокислую среду, $pH \approx 4.5-5$), выпадает белый осадок **C**, масса которого после промывания и высушивания равна 20.35 г. Фильтрат имеет практически нейтральную среду, а добавление к нему подкисленного раствора KI приводит к появлению коричневого окрашивания. При кипячении фильтрат испаряется, не образуя твердого остатка.

Твердое белое вещество **D** может быть получено нагреванием **A** в отсутствие воздуха. Экзотермическая реакция **D** с водой приводит к образованию бесцветного раствора. При длительном хранении этого раствора на воздухе медленно образуется белый твердый осадок **E** и в конце концов над ним остается чистая вода. Если твердое вещество **D** оставить на воздухе при комнатной температуре на длительное время, оно также превращается в **E**. Однако, нагревание навески **D** на воздухе при 500 °С приводит к образованию другого белого вещества **F**, которое очень незначительно растворимо в воде, а его масса составляет 85.8% от массы вещества **E**, образующегося из такой же навески вещества **D**. При добавлении вещества **F** к подкисленному раствору KI появляется коричневое окрашивание.

Вещество **E** может быть превращено обратно в **D** прокаливанием при температуре выше 1400 °С. Реакция **B** с **D** в водном растворе приводит к образованию осадка **C** и появлению характерного запаха.

а) Впишите в клеточки формулы веществ **A – F**

A	B	C
D	E	F

Фамилия: _____

Код: LAT-_____

- b) Запишите уравнения реакций, описывающие все процессы, упомянутые в задаче. Расставьте коэффициенты. (Уравнение реакции термического разложения В писать не требуется)

Уравнения реакций:

Задание 6**7 баллов**

Вопрос	6a	6b	6c	6d	6e	6f	6g	Задание 6
Очки	3	5	3	6	6	12	10	45

При пропускании газообразного хлора через охлажденную почти до температуры замерзания воду выделяется хлопьевидный зеленоватый осадок. Похожие осадки образуются и для других газов, таких как метан или инертные газы.

Все эти вещества имеют сходное строение. Молекулы охлажденной воды вблизи температуры замерзания образуют развитую сеть водородных связей. Молекулы газов ("гости") стабилизируют эту сеть, заполняя пустоты в ней и образуя клатраты.

Клатраты хлора и метана имеют одну и ту же кристаллическую структуру. Ее основу составляют додекаэдры, каждый из которых образован 20 молекулами воды. Элементарная ячейка имеет объемно-центрированную кубическую структуру, составленную из додекаэдров, которые можно считать сферическими. Кроме них, на каждой грани элементарной ячейки находится еще по 2 молекулы воды. Длина ребра элементарной ячейки для обоих веществ равна 1.182 нм.

В структуре этих клатратов существуют два типа пустот – внутри додекаэдров (А) и между ними (В). Пустоты типа А меньше по размерам. Пустот типа В приходится 6 штук на каждую элементарную ячейку.

- a) Сколько пустот типа А приходится на каждую элементарную ячейку?

- b) Сколько молекул воды приходится на каждую элементарную ячейку?

- c) Если в каждой пустоте будет находиться одна молекула «гостя», каким будет отношение числа молекул воды к числу молекул гостя?

Фамилия: _____

Код: LAT-_____

- d) Гидрат метана, полученный при температурах 0-10 °С, имеет состав, описанный в пункте (с). Рассчитайте плотность клатрата.

Расчеты:

Плотность :

- e) Плотность гидрата хлора равна 1.26 г/см³. Рассчитайте отношение числа молекул воды к числу молекул "гостя" в этом клатрате.

Расчет:

Отношение вода / "гость":

Определите, какие пустоты заполнены хлором в кристалле гидрата хлора. Отметьте галочкой один или несколько вариантов ответа.

Некоторые А

Некоторые В

Все А

Все В

Фамилия: _____

Код: LAT- _____

Ковалентные радиусы атомов описывают расстояния между ковалентно связанными атомами. Ван-дер-ваальсовы радиусы характеризуют размеры атомов, не связанных друг с другом ковалентно (атомы считаются жесткими сферами).

Атом	Ковалентный радиус (пм)	Ван-дер-ваальсов радиус (пм)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

f) Используя ковалентные и ван-дер-ваальсовы радиусы атомов, рассчитайте нижнюю и верхнюю границы для радиуса пустот А и нижнюю границу для радиуса пустот В. Приведите ваши расчеты.

Расчеты:

$< r(A) <$

$< r(B)$

Рассмотрим следующие процессы



g) Определите знаки термодинамических молярных величин для этих реакций при 4 °С. В каждой строчке поставьте -, 0 или +.

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

Фамилия: _____

Код: LAT- _____

Задание 7

8 баллов

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

Дитионат-ион ($S_2O_6^{2-}$) – весьма инертный неорганический ион. Он образуется при пропускании газообразного диоксида серы через охлаждаемую льдом воду, к которой периодически добавляют небольшие количества диоксида марганца. В этих условиях образуются дитионат- и сульфат-ионы.

а) Напишите уравнения этих двух реакций.

После окончания реакции к смеси добавляют $Ba(OH)_2$ до полного осаждения сульфат-ионов. Затем к раствору прибавляют Na_2CO_3 .

б) Напишите уравнение реакции, протекающей при добавлении Na_2CO_3 .

При испарении части воды из раствора дитионата натрия выпадают кристаллы. Они хорошо растворяются в воде и не дают осадка с раствором $BaCl_2$. При выдерживании кристаллов при $130\text{ }^\circ\text{C}$ они теряют 14.88 % массы, превращаясь в белый порошок, хорошо растворимый в воде и не дающий осадка с раствором $BaCl_2$. При выдерживании исходных кристаллов при $300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение нескольких часов потеря массы составляет 41.34 %. Оставшийся белый порошок растворяется в воде, раствор дает белый осадок с раствором $BaCl_2$.

с) Определите состав кристаллов, выпавших из раствора дитионата натрия, и напишите уравнения двух процессов, которые протекают при их нагревании.

Формула:

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

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

Фамилия: _____

Код: LAT-_____

Хотя с точки зрения термодинамики дитионат-ион – довольно хороший восстановитель, в водном растворе при комнатной температуре он не окисляется. Однако он может быть окислен при 75 °С в кислой среде.

Для реакции дитионат-иона с бромом был проведен ряд кинетических измерений.

- d) Напишите уравнение реакции между бромом и дитионат-ионом в водном растворе.

В экспериментах была измерена начальная скорость реакции (v_0) при 75 °С.

$[\text{Br}_2]_0$ (ммоль/л)	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6]_0$ (моль/л)	$[\text{H}^+]_0$ (моль/л)	v_0 (нмоль л ⁻¹ с ⁻¹)
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) Определите порядки реакции по Br_2 , H^+ и $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, запишите кинетическое уравнение и рассчитайте константу скорости (укажите размерность).

Порядок реакции по Br_2 : по H^+ : по $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$:

Кинетическое уравнение:

Константа скорости k :

Фамилия: _____

Код: LAT- _____

В аналогичных экспериментах, проводимых также при 75 °С, в качестве окислителей использовали хлор, бромат-ион, пероксид водорода и дихромат-ион. Эти реакции описываются таким же кинетическим уравнением, как и в случае брома. Значения констант скорости (с одной и той же размерностью) равны: $2.53 \cdot 10^{-5}$ (Cl_2), $2.60 \cdot 10^{-5}$ (BrO_3^-), $2.56 \cdot 10^{-5}$ (H_2O_2), и $2.54 \cdot 10^{-5}$ ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Изучалось также кинетическое поведение подкисленного раствора дитионата натрия в отсутствие окислителей. В УФ-спектрах раствора, снятых в разные моменты времени, наблюдалось постепенное появление новой полосы поглощения вблизи 275 нм. Также выяснилось, что в растворе образуется гидросульфат-ион, который не поглощает свет с длиной волны больше 200 нм.

- f) Приведите формулу частицы, которой соответствует новая полоса поглощения. Напишите уравнение реакции, протекающей в кислом растворе дитионата в отсутствие окислителей.

Частица:

Уравнение реакции:

Провели кинетическое исследование этой реакции при температуре 75 °С. Для раствора с начальными концентрациями $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6]_0 = 0.0022$ моль/л, $[\text{H}^+]_0 = 0.70$ моль/л измеряли оптическую плотность при 275 нм. Полученная кинетическая кривая соответствовала псевдо-первому порядку с периодом полупревращения 10 часов 45 минут.

- g) Рассчитайте истинную константу скорости реакции.

Расчет:

Константа скорости k :

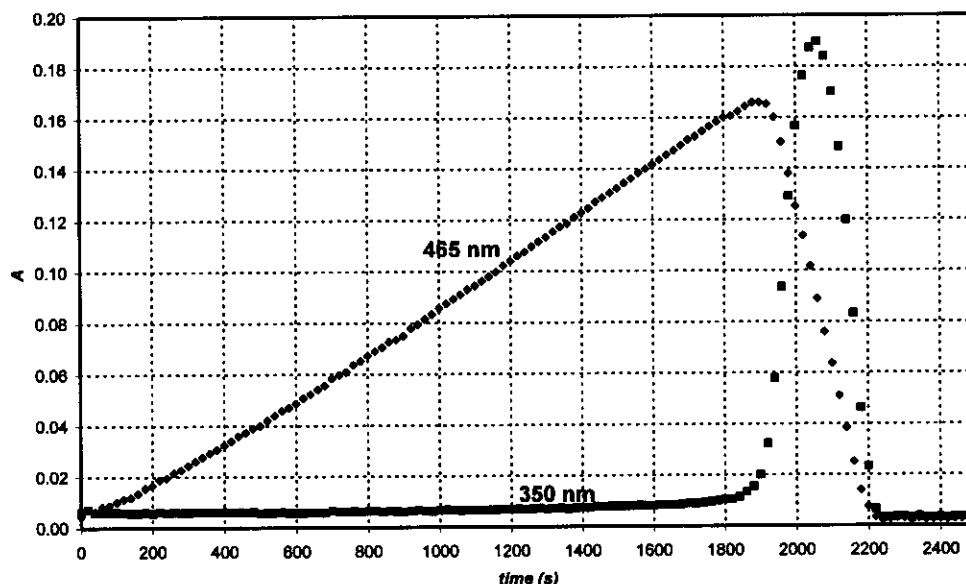
Напишите уравнение лимитирующей стадии для реакций, протекающих при окислении дитионат-иона в кислой среде.

Уравнение лимитирующей стадии:

Фамилия: _____

Код: LAT- _____

При окислении дитионат-иона ионом H_4IO_6^- при 75°C были получены две кинетические кривые при разных длинах волн (см. рисунок). Начальные концентрации составляли: $[\text{H}_4\text{IO}_6^-]_0 = 5.3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6]_0 = 0.0519$ моль/л, $[\text{HClO}_4]_0 = 0.728$ моль/л. При 465 нм поглощает только I_2 , его молярный коэффициент поглощения составляет $715 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. При 350 нм поглощает только I_3^- , молярный коэффициент поглощения равен $11000 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Длина оптического пути равна 0.874 см .



h) Напишите уравнение химической реакции, приводящей к увеличению поглощения при 465 нм, а также уравнение реакции, приводящей к уменьшению поглощения при 465 нм.

Уравнение реакции в области роста поглощения:

Уравнение реакции в области уменьшения поглощения:

Рассчитайте ожидаемое время (t_{max}) появления максимума на кривой поглощения при 465 нм.

Расчет:

t_{max} :

Фамилия: _____

Код: LAT- _____

Оцените ожидаемое отношение наклонов восходящего и нисходящего участков кинетической кривой при 465 нм.

Отношение наклонов:

Задание 8**7 баллов**

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

Однажды студентка Z обнаружила, что при длительном УФ-облучении подкисленного водного раствора CeCl_3 образуются маленькие пузырьки газа. В отсутствие облучения пузырьки не появлялись.

Для изучения этого явления мисс Z использовала маленькую кварцевую колбу, в которую вставила хлорид-селективный электрод. Из колбы также можно было отбирать пробы для спектрофотометрических измерений.

Сначала она откалибровала хлорид-селективный электрод, используя два раствора NaCl разной молярной концентрации, и получила следующие результаты:

c_{NaCl} (моль/л)	E (мВ)
0.1000	26.9
1.000	-32.2

- а) Приведите формулу для расчета молярной концентрации хлорид-ионов в неизвестном растворе по электродному потенциалу (E).

[Cl⁻] =

В спектрофотометрических измерениях мисс Z определила молярный коэффициент поглощения для Ce^{3+} ($\epsilon = 35.2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) при 295 нм, а также, на всякий случай, для Ce^{4+} ($\epsilon = 3967 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) при этой же длине волны.

- б) Приведите формулу для расчета молярной концентрации Ce^{3+} по оптической плотности (A) на длине волны 295 нм в растворе, содержащем только CeCl_3 (длина оптического пути равна 1.000 см).

[Ce³⁺] =

Фамилия: _____

Код: LAT- _____

Мисс Z приготовила раствор, содержащий 0.0100 моль/л CeCl_3 и 0.1050 моль/л HCl , поместила его в кварцевую колбу и начала облучать светом 295 нм. HCl не поглощает при 295 нм.

- с) Рассчитайте ожидаемые значения оптической плотности раствора при длине оптического пути 1.000 см и электродного потенциала в самом начале эксперимента.

$$A_{295 \text{ нм}} =$$

$$E =$$

Перед проведением количественных измерений мисс Z пропустила газ, выделившийся при облучении, через тщательно нейтрализованный раствор метилоранжа (кислотно-основной и редокс-индикатор). Ни цвет раствора, ни интенсивность окраски не изменились даже через сутки.

- д) По данным этого эксперимента можно исключить возможность образования некоторых газов при облучении подкисленного раствора CeCl_3 . Приведите формулы двух таких газов. Учтите, что они должны содержать только те химические элементы, которые были в растворе.

В количественном эксперименте измерялись зависимости оптической плотности и электродного потенциала от времени. Погрешность спектрофотометра составляет ± 0.002 , электродный потенциал измеряется с точностью ± 0.3 мВ. Мисс Z получила следующие результаты:

Время (мин)	0	120	240	360	480
$A_{295 \text{ нм}}$	0.3496	0.3488	0.3504	0.3489	0.3499
E (мВ)	19.0	18.8	18.8	19.1	19.2

- е) Оцените среднюю скорость изменения концентраций ионов Ce^{3+} , Cl^- и H^+ .

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

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

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

Фамилия: _____

Код: LAT- _____

На следующий день для облучения мисс Z использовала источник монохроматического света (254 нм) с мощностью 0.0500 Вт. Она пропустила свет через кварцевую кювету длиной 5 см, заполненную тем же самым подкисленным раствором CeCl_3 , который она изучала раньше. Она измерила молярный коэффициент поглощения для Ce^{3+} ($\epsilon = 2400 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) при 254 нм.

f) Какая доля света (в процентах) поглотилась раствором?

Газы, образующиеся в этом эксперименте, пропускают сначала через осушитель для удаления следов водяных паров, а затем собирают в закрытом сосуде объемом 68 см^3 . Сосуд связан с прецизионным манометром и зажигающим устройством. Мисс Z заполнила сосуд сухим аргоном, давление которого составило 102165 Па, и начала облучение раствора. Через 18.00 часов облучения давление в сосуде достигло 114075 Па. Температура системы равна 22.0 °C.

g) Рассчитайте количество вещества газов, собранных в сосуде.

Расчет:

$n_{\text{газ}}$:

Затем мисс Z выключила источник света и включила зажигающее устройство. Когда сосуд охладился до исходной температуры 22.0 °C, конечное давление в нем составило 104740 Па.

Предложите формулу(ы) газа(ов), образовавшихся при облучении и собранных в сосуд. Напишите уравнение химической реакции, происходящей при облучении раствора.

Газ(ы):

Уравнение реакции:

Фамилия: _____

Код: LAT- _____

- h) Каким будет конечное давление в сосуде после поджигания и охлаждения, если повторить эксперимент в тех же условиях, но время облучения раствора увеличить до 24 часов?

$p =$

- i) Рассчитайте квантовый выход реакции, протекающей при облучении раствора Ce(III).

Расчет:

Квантовый выход:

Фамилия: _____

Код: LAT- _____

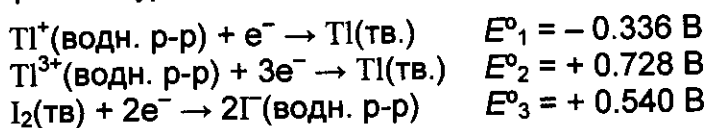
Задание 9

6 баллов

Вопрос	9a	9b	9c	9d	Задание 9
Очки	12	21	15	9	57

В соединениях таллий проявляет две разные степени окисления: Tl^+ и Tl^{3+} .
 В водных растворах иодид-ионы могут взаимодействовать с иодом, образуя трииодид-ионы I_3^- .

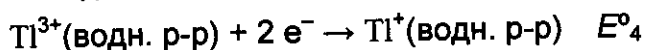
Ниже приведены стандартные окислительно-восстановительные потенциалы для некоторых полуреакций:



Константа равновесия реакции $I_2(\text{тв.}) + I^-(\text{водн. р-р}) \rightarrow I_3^-(\text{водн. р-р})$ равна $K_1 = 0.459$.

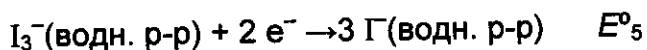
При решении этой задачи везде используйте температуру $t = 25^\circ\text{C}$.

а) Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал для следующих полуреакций:



Расчет:

$E^{\circ}_4 =$



Расчет:

$E^{\circ}_5 =$

б) Напишите эмпирические формулы всех теоретически возможных нейтральных соединений, содержащих один катион таллия и любое число иодид- и/или трииодид-анион(ов).

Фамилия: _____

Код: LAT- _____

Среди возможных эмпирических формул есть одна, которая отражает состав двух разных веществ (изомеров). Приведите её.

Используя стандартные окислительно-восстановительные потенциалы, определите, какой из двух вышеупомянутых изомеров более устойчив при стандартных условиях. Кратко поясните. Напишите уравнение реакции изомеризации другого изомера иодида таллия.

Более устойчивый изомер:

Уравнение реакции изомеризации:

Положение равновесия изомеризации можно сместить с помощью комплексообразования. Общая константа образования комплекса по реакции $Tl^{3+} + 4I^- \rightarrow TlI_4^-$ равна $\beta_4 = 10^{35.7}$.

- с) Напишите уравнение реакции, протекающей в результате прибавления избытка KI к раствору более стабильного изомера иодида таллия. Рассчитайте константу равновесия (K_2) этой реакции.

Уравнение реакции:

Расчет:

K_2 :

Фамилия: _____

Код: LAT- _____

Если к раствору более устойчивого изомера прибавить сильное основание, то наблюдается образование чёрного осадка. Если удалить всю воду из осадка, то оставшееся вещество содержит 89.5 % таллия (по массе).

- d) Определите эмпирическую формулу этого вещества. Приведите соответствующие расчеты. Напишите уравнение реакции его образования и расставьте в нем коэффициенты.

Расчет:

Формула:

Уравнение реакции: