

40th International
Chemistry Olympiad

Teooriavooru ülesanded

17 juuli 2008
Budapest, Ungari

Juhised

- Kirjutage oma nimi ja kood igale lehele.
- Teil on ülesannete lahendamiseks aega 5 tundi. Alustage alles siis, kui on antud START käsklus.
- Kasutage ainult Teile antud pastakat ja arvutit.
- Kõik tulemused peavad olema kirjutatud vastavatesse ruutudesse. Mujale kirjutatut ei arvestata. Kasutage mustandiks lehtede tagakülge.
- Kirjutage olulised arvutused vastavatesse ruutudesse kui vajalik. Kui Te esitate keerulise probleemi lahenduse kohta ainult korrektse lõpptulemuse, siis Te punkte ei saa.
- Kui olete võistluse lõpetanud, siis pange oma paberid Teile antud ümbrikku. Ärge kleepige ümbrikku kinni.
- Peale STOPP käskluse andmist peate Te koheselt oma töö lõpetama. Kolme minutilise viivitusega kaasneb Teie võistlustulemuse tühistamine.
- Ärge lahkuge oma kohalt enne, kui juhendaja on seda lubanud.
- Võistlustöö on 26 leheküljel.
- Täpsustamiseks võite küsida ametlikku inglisekeelset võistlustöö versiooni.

Konstandid ja valemid

Avogadro arv: $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ Ideaalgaasi võrrand: $pV = nRT$

Universaalne gaasikonstant: $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ Gibbsi energia: $G = H - TS$

Faraday arv: $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{rakk}}^\circ$

Plancki konstant: $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ Nernsti võrrand: $E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{oks}}}{C_{\text{red}}}$

Valgusekiirus: $c = 3,000 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$ Footoni energia: $E = \frac{hc}{\lambda}$

Celsiuse skaala nullväärtus: $273,15 \text{ K}$ Lambert-Beeri seadus: $A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon c l$

Tasakaalukonstantide arvutamisel on kõik kontsentratsioonid antud standardkontsentratsiooni suhtes 1 mol/dm^3 . Käsitlege kõikides ülesannetes gaase ideaalsetena.

Perioodilisuse tabel koos suhteliste aatommassidega

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 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 -

Name:

Code: XXX-

Ülesanne 1 6% kõigist punktidest

1a	1b	1c	1d	Ülesanne 1
4	2	8	8	22

Nõrga happe lahja vesilahuse pudeli silt oli saanud kahjustada. Loetav oli ainult selle kontsentratsioon. Kiire mõõtmine käepärast oleva pH-meetriga näitas, et vesinikioonide kontsentratsioon on võrdne sildil oleva väärtusega.

- a) Kirjutage nelja happe valemid, mis võisid olla lahuses, kui peale kümnekordset lahjendamist muutus lahuse pH ühe ühiku võrra.

--	--	--	--

- b) Kas lahjendatud lahus võis sisaldada väävelhapet?

Väävelhape: $pK_{a2} = 1,99$

Jah Ei

Kui vastus on jah, arvutage pH (või vähemalt püüdke seda hinnata) ja esitage arvutused.

pH:

Nimi:

Kood: EST-__

c) Kas lahus võis sisaldada etaanhapet?

Etaanhape: $pK_a = 4,76$

Jah Ei

Kui vastus on jah, arvutage pH (või vähemalt püüdke seda hinnata) ja esitage arvutused.

pH:

Nimi:

Kood: EST-__

- d) Kas lahus võis sisaldada EDTA-d (etüleendiamiintetraetaanhapet)? Te võite teha mõistlikke lihtsustusi.

EDTA: $pK_{a1} = 1,70$, $pK_{a2} = 2,60$, $pK_{a3} = 6,30$, $pK_{a4} = 10,60$

Jah Ei

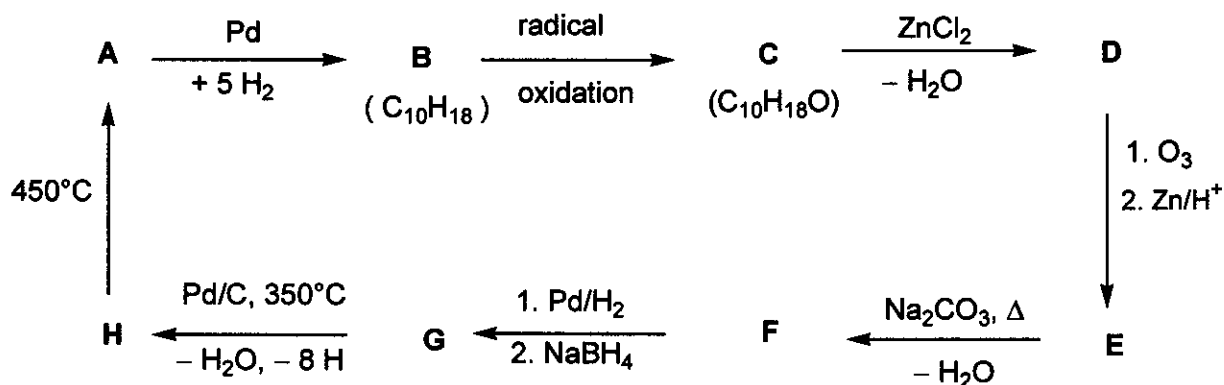
Kui vastus on jah, siis arvutage lahuse kontsentratsioon.

CEDTA:

Ülesanne 2 7% kõigist punktidest

Ülesanne 2
18

Määrake ühendite A-H struktuur (stereookeemia ei ole nõutav), kasutades järgnevas reaktsiooniskeemis antud informatsiooni:



Vihjed:

- A on hästituntud aroomaatne süsivesinik.
- C lahus heksaanis reageerib naatriumiga (eraldub gaas), kuid C ei reageeri kroomhappega.
- ^{13}C TMR spektroskoopia põhjal sisaldavad D ja E ainult kahte tüüpi CH_2 rühmi.
- E lahuse kuumutamisel naatriumkarbonaadiga moodustub esmalt ebastabiilne vaheprodukt, mis annab dehüdraatimisel F-i.

A	B	C	D
H	G	F	E

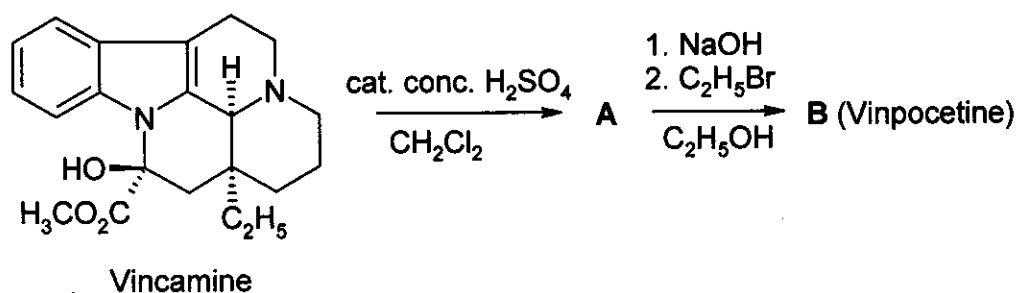
Nimi:

Kood: EST-__

Ülesanne 3 6% kõigist punktidest

3a	3b	3c	Ülesanne 3
4	8	2	14

Vinpotsetiin (Cavinton®, Calan®) on üks parimaid müügilolevaid originaalravimeid mis Ungaris kunagi tehtud. Selle saamine baseerub looduslikul lähteainel, (+)-vinkamiinil ($C_{21}H_{26}N_2O_3$), mida eraldatakse viinamarja taimest, *vinca minor*. (+)-vinkamiini muundamine vinpotsetiiniks toimub kahes etapis alljärgnevalt:



Kõik ühendid (A kuni F) on enantiomeerselt puhtad.

- A elemendiline koostis on C 74,97%, H 7,19%, N 8,33%, O 9,55%.
- B omab veel lisaks kolme stereoisomeeri.

a) Tuletage struktuurivalemid vaheühendi A ja vinpotsetiini (B) jaoks.

A	B
---	---

Iga ravimi kirjeldamisest moodustavad olulise osa metabolismi uuringud. Vinpotsetiinist (B) tekib neli põhilist metaboliiti: C ja D moodustuvad hüdrolüüsi- või hüdratatsiooni-reaktsioonidel, samas kui E ja F on oksüdatsiooniproduktid.

Nimi:

Kood: EST-__

Vihjed:

- Metaboliitide happelisus väheneb järgmiselt $C \gg E \gg D$. F ei sisalda happelisi vesinikke.
- C ja E omavad mõlemad veel lisaks kolme stereoisomeeri, samas kui D ja F omavad igaüks lisaks 7 stereoisomeeri.
- F on pentatsükiline tsvitterioon ja selle elemendiline koostis oli sama, mis E-l C 72,11%, H 7,15%, N 7,64%, O 13,10%.
- E moodustumine B-st toimub elektrofiilse mehhanismiga.
- D moodustumine B-st on nii regio- kui stereoselektiivne.

b) Kirjutage üks **võimalik** struktuurivalem iga metaboliidi C, D, E ja F kohta!

C	D
E	F

c) Joonistage B resonantsstruktuur, mis selgitab regioselektiivset D teket ja eriti alternatiivse regioisomeeri puudumist.

--

Ülesanne 4 6% kõigist punktidest

4a	4b	4c	4d	4e	Ülesanne 4
6	2	6	8	6	28

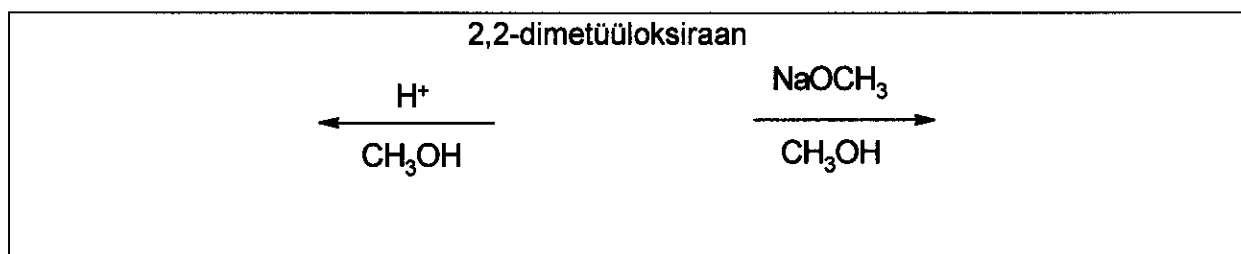
Oksiraanide (epoksiidide) peamine muundumistee on tsükli avanemine. See võib toimuda mitmel viisil.

Happelse katalüüsi korral toimub reaktsioon üle katiooni sarnase (karbeeniumiooni sarnase) osakese. Asendatud oksiraanide korral sõltub tsükli avanemise koht (milline C-O side katkeb) vastava vaheolekus moodustuva karbeeniumiooni stabiilsusest. Mida stabiilsem on vaheolekusolev karbeeniumioon, seda suurem on ka selle tekkimise tõenäosus. Avatud karbeeniumioon (tasapinnalise struktuuriga) moodustub ainult siis, kui see on tertsaarne, bensüüline või allüüline.

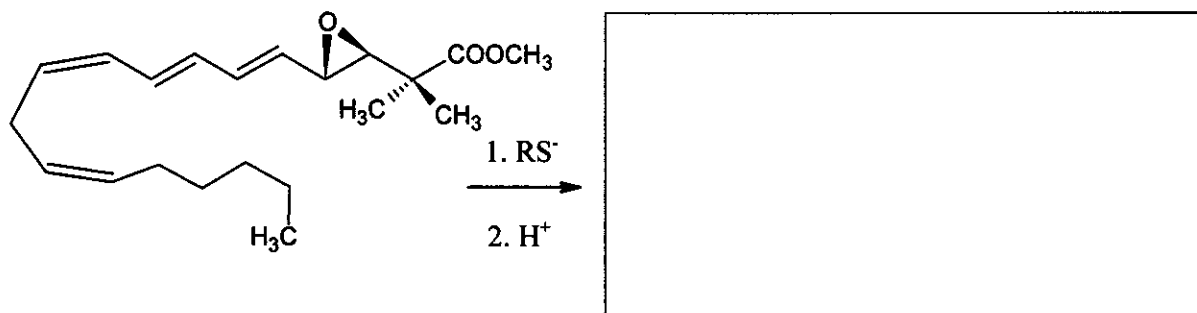
Aluselise katalüüsi korral katkeb eelistatult steeriliselt vähemtakistatud C-O side.

Pidage kogu ülesande lahendamise jooksul silmas stereokeemiat. Stereokeemia kirjeldamiseks kasutage ainult \blacktriangleleft \cdots --- sideme sümboleid ja ei midagi muud.

- a) Joonistage reageeriva aine ja peamise produkti struktuurivalemid, kui 2,2-dimetüül-oksiraan (1,2-epoksü-2-metüülpropaan) reageerib metanooliga madalal temperatuuril ja reaktsiooni katalüüsiks kasutatakse
- väävelhapet.
 - NaOCH_3 .



- b) Joonistage peamise reaktsiooniprodukti struktuurivalem, mis tekib järgmise leukotrieni derivaadi epoksiiditsükli avanemisel tiolaadiga (RS^-).



Alküüloksiraanide muundumiste katalüüsiks võib samuti kasutada mitmesuguseid poorseid **happelisi** alumosilikaate. Lisaks tsükliavanemisele on leitud, et tsükliine

Nimi:

Kood: EST-__

dimerisatsioon on samuti põhiliseks reaktsiooniteeks, mis annab põhiliselt 1,4-dioksaani derivaate (kuuelülilised küllastatud tsüklid, milles on kaks hapniku aatomit 1,4 asendites).

- c) Joonistage kõige tõenäolisem(ad) 1,4-dioksaani derivaadi(tide) struktuurivalem(id), kui lähteaineks on (S)-2-metüüloksiraan ((S)-1,2-epoksüpropan). Joonistage ka lähteaine struktuurivalem.

(S)-2-metüüloksiraan

produkt

- d) Joonistage asendatud 1,4-dioksaani(de) struktuurivalem(id), kui reageerivaks epoksiidiks on (R)-1,2-epoksü-2-metüülbutaan ((R)-2-etüül-2-metüüloksiraan). Joonistage ka lähteaine struktuurivalem.

(R)-1,2-epoksü-2-metüülbutaan:

- e) Joonistage asendatud 1,4-dioksaani(de) struktuurivalem(id), kui reaktsioon teostati ratseemilise 1,2-epoksü-2-metüülbutaaniga (2-etüül-2-metüüloksiraaniga).

Ülesanne 5 7% kõigist punktidest

5a	5b	Ülesanne 5
67	33	100

A ja **B** on valged kristalsed ained. Mõlemad lahustuvad vees väga hästi ja neid võib mõõdukalt kuumutada (kuni 200 °C) kartmata lagunemist, kuid mõlemad lagunevad kõrgemal temperatuuril. Kui 20,00 g **A** vesilahust (mis on nõrgalt aluseline, pH ≈ 8,5-9) lisati 11,52 g **B** vesilahusele (mis on nõrgalt happeline, pH ≈ 4,5-5), siis moodustub valge sade **C**, mille mass oli pärast filtrimist, pesemist ja kuivatamist 20,35 g. Filtraat on ligikaudu neutraalne ja annab happelise KI lahusega pruuni värvireaktsiooni. Keetmisel aurustub filtraat jäägitult.

Valget tahket ainet **D** võib saada **A** kuumutamisel õhu juurdepääsuta. **D** eksotermiline reaktsioon veega annab värvitu lahuse. Kui seda lahust hoida avatud nõus, siis sadeneb aeglaselt valge aine **E** ja järele jääb vesi. Peale pikaajalist seismist õhu käes toatemperatuuril muutub tahke **D** samuti **E**-ks. Kuid **D** kuumutamisel õhu käes 500 °C juures saadakse teine valge aine **F**, mis on vees vaevu lahustuv ja mille mass on 85,8% **E** massist, mis oli saadud samasugusest kogusest **D**-st. **F** annab happelise KI lahusega pruuni värvireaktsiooni.

E-st võib saada tagasi **D**, kuid selleks on vaja seda põletada 1400 °C juures. **B** ja **D** vahelisel reaktsioonil vees tekib sade **C** ja sellega kaasneb iseloomulik lõhn.

a) Kirjutage ainete **A** - **F** valemid.

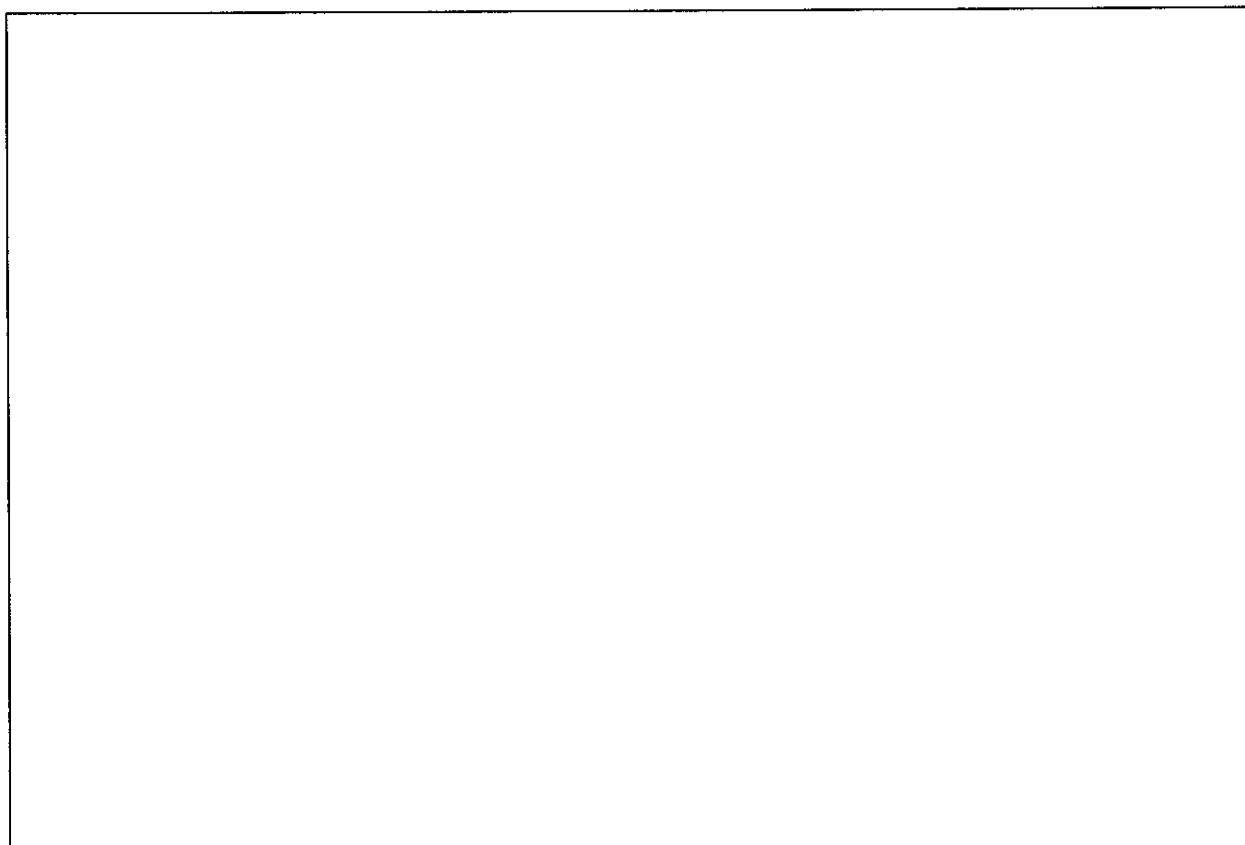
A	B	C
D	E	F

b) Kirjutage kõikide mainitud reaktsioonide tasakaalustatud võrrandid. (**B** termilise lagunemise võrrand pole nõutav).

Võrrandid:

Nimi:

Kood: EST-__



Nimi:

Kood: EST-__

Ülesanne 6 7% kõigist punktidest

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

Kloori juhtimisel jäätumistemperatuuri lähedal olevasse vette eraldub kerge rohekas sade. Sarnased sademed tekivad ka teiste gaasidega, näiteks metaan ja vääriskaasid. Sellised materjalid pakuvad huvi, sest arvatakse, et looduses on suures koguses nii nimetatud metaanihüdraate (teiste loodusliku gaasi maardlatega võrreldavas mahus).

Sellistel sademetel on lähedane struktuur. Sulamistemperatuurist natuke kõrgemal temperatuuril moodustuvad veemolekulid vesiniksidemetega struktuuri. Gaasi molekulid stabiliseerivad seda klatraatset struktuuri, täites vee struktuuris moodustuvaid üsna suuri tühimikke.

Kloori ja metaani klatraatide kristallidel on ühesugune struktuur. Kõigile sellistele struktuuridele on iseloomulik 20 veemolekulist moodustunud dodekaeedrid. Kristalli ühikraku võib käsitleda ruumtsentreeritud kuubina, mis on ülesehitatud peaaegu sfäärilistest dodekaeedritest. Lisaks on dodekaeedrid ühendatud täiendavate veemolekulidega, mis paiknevad ühikraku tahkudel. Ühikraku iga tahu kohta tuleb kaks veemolekuli. Ühikraku serva pikkus on 1,182 nm.

Taolises struktuuris on kahte tüüpi tühimikke. Dodekaeedri sisemuses asuvad tühimikud (A) on natuke väiksemad kui teist tüüpi tühimikud (B), mida on kuus tükki iga ühikraku kohta.

a) Mitu A tüüpi tühimikku on ühikrakus?

b) Mitu veemolekuli on ühikrakus?

c) Milline oleks veemolekulide arvu ja külaliskemolekulide arvu suhe, kui kõik tühimikud sisaldavad ühte külaliskemolekuli?

d) Alapunktis c) kirjeldatud struktuuriga metaanihüdraat tekib, kui temperatuur on vahemikus 0 kuni 10 °C. Arvutage klatraadi tihedus?

Nimi:

Kood: EST-__

Tihedus:

- e) Kloorihüdraadi tihedus on $1,26 \text{ g/cm}^3$. Arvutage veemolekulide arvu ja külalis-molekulide arvu suhe kristallis.

Suhe:

Mis tüüpi tühimikud on tõenäoliselt täidetud ideaalses kloorihüdraadis? Märkige üks või mitu kastikest.

- Mõned A tüüpi Mõned B tüüpi Kõik A tüüpi Kõik B tüüpi

Kovalentsete sidemetega seotud aatomite vahelist kaugust iseloomustab kovalentne raadius. Van der Waalsi raadius annab sellise aatomi mõõtmed, mis ei ole kovalentsete sidemetega seotud (modelleeritakse jäikade sfääradena).

Aatom	Kovalentne raadius (pm)	Van der Waalsi raadius (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

Nimi:

Kood: EST-__

- f) Kasutades toodud aatomite kovalentseid ja van der Waalsi raadiusi, hinnake võimalusel, millisesse raadiuste vahemikku mõlemat tüüpi tühimikud jäävad. Põhjendage vastust arvutustega.

$< r(\text{A}) <$	$< r(\text{B})$
-------------------	-----------------

Vaatleme järgmisi protsesse:



- g) Millised on järgnevate molaarsete suuruste märgid, kui näidatud reaktsioonid toimuvad 4 °C juures osutatud suunas? Kasutage tähistust: " - ", " 0 " või " + ".

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

Ülesanne 7 8% kõigist punktidest

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

Ditionaation ($S_2O_8^{2-}$) on suhteliselt inertne anorgaaniline ioon. Seda on võimalik valmistada väeveldioksiidi pideval juhtimisel jääkülma vette, millele on väikeses koguses lisatud mangaandioksiidi. Nendes tingimustes tekivad ditionaat- ja sulfaatioonid.

a) Kirjutage kahe toimuva keemilise reaktsiooni tasakaalustatud võrrandid.

Reaktsiooni lõppedes lisatakse segule $Ba(OH)_2$, kuni sulfaatioonid on täielikult välja sadestatud. Seejärel lisatakse Na_2CO_3 .

b) Kirjutage tasakaalustatud võrrand keemilise reaktsiooni kohta, mis toimub peale Na_2CO_3 lisamist.

Naatriumditionaat sadeneb peale mõningase koguse solvendi väljaaurutamist. Valmistatud kristallid lahustuvad hästi vees ja ei anna $BaCl_2$ lahusega sadet. Tahke aine kuumutamisel ja hoidmisel 130 °C juures täheldatakse 14,88% massi vähenemist. Saadud valge pulber lahustub vees ja ei anna $BaCl_2$ lahusega sadet. Kui aga saadud aine kristalle hoida mõned tunnid 300 °C juures, kaasneb sellega 41,34% massikadu. Saadud valge pulber lahustub vees ja annab $BaCl_2$ lahusega valge sademe.

c) Andke valmistatud kristallide koostis ja kirjutage kahe kuumutamisel toimuva protsessi tasakaalustatud võrrandid.

Valem:

Reaktsioonivõrrand (130 °C):

Reaktsioonivõrrand (300 °C):

Nimi:

Kood: EST-__

Ditionaatioon on termodünaamilises mõttes üpris tugev redutseerija, samas ei reageeri ditionaatioon lahuses oksüdeerijatega toatemperatuuril. Samas 75 °C juures on võimalik seda oksüdeerida happelises lahuses. Kasutades oksüdeerijana broomi teostati katsete seeria kineetikast.

- d) Kirjutage tasakaalustatud võrrand broomi ja ditionaatiooni vahelise keemilise reaktsiooni kohta.

Katsete seerias määrati reaktsiooni algkiirus (v_0) 75 °C juures.

$[\text{Br}_2]_0$ (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) Määrake reaktsiooni järk Br_2 , H^+ ja $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ suhtes, leidke eksperimentaalne kiiruse avaldis ning arvutage kiiruskonstandi väärtus koos ühikuga.

Reaktsiooni järk

Br_2 suhtes:

H^+ suhtes:

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

Eksperimentaalne reaktsiooni kiiruse avaldis:

k:

Nimi:

Kood: EST-__

Sarnastes katsetes kasutati 75 °C juures oksüdeerijana kloori, bromaatiooni, vesinikperoksiidi ja kromaatiooni. Vastavate protsesside kiiruse avaldised on analoogsed broomi korral saaduga. Kiiruskonstantide väärtused on $2,53 \cdot 10^{-5}$ (Cl_2), $2,60 \cdot 10^{-5}$ (BrO_3^-), $2,56 \cdot 10^{-5}$ (H_2O_2) ja $2,54 \cdot 10^{-5}$ ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) ja nende ühikud on ühesugused.

Katsed viidi läbi ka ilma oksüdeerijata happelises naatriumditionaadi lahuses. Jälgides reaktsiooni UV-spektrofotomeetriga, täheldati et 275 nm juures ilmus aeglaselt uus neeldumismaksimum. Ka vesiniksulfaatioon on selle reaktsiooni registreeritav saadus, kuid see ei neela valgust ülevalpool 200 nm.

- f) Kirjutage uut neeldumismaksimumi põhjustava põhilise osakese valem ja kirjutage oksüdeerija puudumisel toimuva keemilise reaktsiooni tasakaalustatud võrrand.

Osakese valem:

Reaktsioonivõrrand:

Sooritati katse jälgimaks neeldumismaksimumi kasvu 275 nm juures. Algkontsentratsioonid olid: $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0022 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4] = 0,70 \text{ mol/dm}^3$, ja temperatuur oli 75 °C. Mõõdeti pseudo 1. järku reaktsiooni kineetiline kõver poolestusajaga 10 tundi ja 45 minutit.

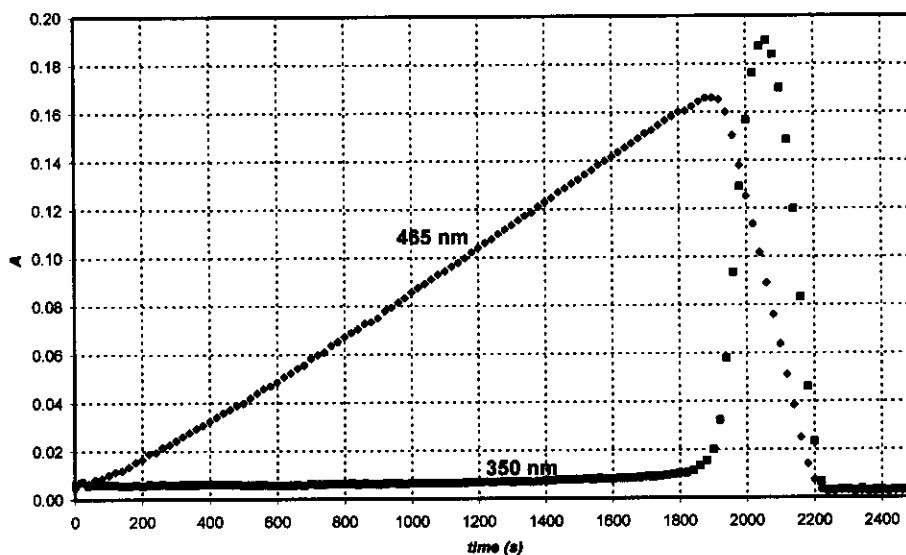
- g) Arvutage reaktsiooni tõeline kiiruskonstant.

k:

Pakkuge välja oksüdeerijate kasutamisel toimuvate reaktsioonide kiirust limiteeriva staadiumi tasakaalustatud reaktsioonivõrrand.

Kiirust limiteeriv staadium:

Perjodaatioonide (vesilahuses H_4IO_6^- kujul) kasutamisel ditionaatioonide oksüdeerimiseks 75 °C juures saadi ühes katses kahel erineval lainepikkusel kaks kineetilist kõverat. Algkontsentratsioonid olid $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0519 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4] = 0,728 \text{ mol/dm}^3$. I_2 neelab ainult 465 nm juures ja selle molaarne neeldumiskoeffitsient on $715 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. I_3^- neelab ainult 350 nm juures ja selle molaarne neeldumiskoeffitsient on $11000 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Optilise tee pikkus oli 0,874 cm.



- h) Kirjutage tasakaalustatud võrrandid keemiliste reaktsioonide kohta, mille toimumist detekteeritakse neelduvuse kasvamise järgi 465 nm juures ja neelduvuse vähenemise järgi 465 nm juures.

Kasvamine:

Vähenemine:

Arvutage ajahetk, mil neeldumine 465 nm juures mõõdetud kineetilisel kõveral on maksimaalne.

t_{\max} :

Hinnake 465 nm juures mõõdetud kineetilise kõvera kasvuala tõusu ja kahanemise ala tõusu suhet.

Tõusude suhe:

Ülesanne 8 7% kõigist punktidest

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

Pr. Z oli taibukas tudeng, kelle uurimustöoks oli mõõta kõigi lantanoid(III) ionide komplekseerumist ligandidega. Ühel päeval mõõtis ta spektrofotomeetriga Ce(III) ja ühe eriti halvasti komplekseeruva ligandi UV-VIS neeldumist. Ta täheldas 12 tunnise katse lõpus väikeste mullide teket suletud raku seintele. Õigepea sai ta aru, et ligandi olemasolu pole mullide tekkimiseks hädavajalik ja jätkas seejärel katseid hapustatud CeCl_3 lahusega. Mullid ei tekkinud kunagi, kui ta hoidis lahust väljalülitatud spektrofotomeetris. Järgmiseks kasutas Pr. Z väikest kvartskolbi, millesse ta pani kloriidioonide suhtes selektiivse elektroodi ja võttis regulaarselt proove spektrofotomeetristeks mõõtmisteks. Ta kalibreeris kloriidioonide suhtes selektiivse elektroodi, kasutades kahte NaCl lahust ning sai järgmised tulemused:

c_{NaCl} (mol/dm ³)	E (mV)
0,1000	26,9
1,000	-32,2

- a) Lähtudes elektroodi potentsiaali mõõdetud väärtusest (E), kirjutage tundmatu proovi kloriidioonide kontsentratsiooni arvutamiseks vajalik valem.

[Cl⁻] =

Pr. Z määras ka molaarse neeldumiskoeffitsiendi Ce^{3+} jaoks ($\epsilon = 35,2 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 295 nm juures ning ettevaatuse mõttes ka Ce^{4+} jaoks ($\epsilon = 3967 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

- b) Lähtudes CeCl_3 sisaldava lahuse neelduvuse lugemist 295 nm (A) juures, kirjutage Ce^{3+} kontsentratsiooni arvutamiseks vajalik valem (küveti optilise tee pikkus: 1,000 cm).

[Ce³⁺] =

Pr. Z valmistas lahuse, mis sisaldas 0,0100 mol/dm³ CeCl_3 ja 0,1050 mol/dm³ HCl, ning alustas katset lülitades kvartslambi sisse. HCl ei neela kiirgust 295 nm juures.

- c) Milline oli oodatud algne neelduvus ja elektroodi potentsiaal?

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

$E =$

Nimi:

Kood: EST-__

Enne kvantitatiivseid katseid kogus Prl. Z tekkinud gaasi metüüloranzi (hape-alus ja redoksindikaator) hoolikalt neutraliseeritud lahusesse. Kuigi ta nägi mullide läbimist lahusest, ei täheldanud ta ka ühe päeva möödudes lahuse värvuse muutust ega nõrgenemist.

- d) Kirjutage kahe gaasi valemid, mis koosnevad kiiritatud proovis olevatest elementidest ja mille olemasolu välistati selle katse tulemustega.

Kvantitatiivse katse käigus mõõtis ta regulaarselt neelduvust ja elektroodi potentsiaali. Spektrofotomeetriliste mõõtmiste täpsus on $\pm 0,002$ ja potentsiaali mõõtmise täpsus on $\pm 0,3$ mV.

aeg (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) Hinnake Ce^{3+} , Cl^- ja H^+ ionide kontsentratsiooni muutumise keskmist kiirust.

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

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

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

Järgmisel päeval kasutas Prl. Z intensiivset monokromaatset valgusekiirt (254 nm) intensiivusega 0,0500 W. Ta juhtis selle kiirguse läbi 5 cm pikkuse kvartsfotoreaktori, mis oli täidetud samasuguse koostisega happelise CeCl_3 lahusega nagu varem. Ta mõõtis Ce^{3+} molaarse neeldumiskoeffitsiendi ($\varepsilon = 2400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 254 nm juures.

- f) Milline osa kiirgusest protsentides neeldus selles katses?

Aparatuur võimaldas tal juhtida gaasi läbi veeauru jälgi eemaldava kuivatuspadrini suletud kambrisse, mille ruumala oli 68 cm^3 . Kamber sisaldas suure täpsusega manomeetrit ja sütikut. Ta täitis kambri esmalt kuiva argooniga rõhul 102165 Pa ja lülitas lambi sisse. 18,00 tunni jooksul tõusis rõhk 114075 Pa-ni. Aparatuuri temperatuuri oli $22 \text{ }^\circ\text{C}$.

Nimi:

Kood: EST-__

g) Arvutage kambrisse kogutud uuritava gaasi hulk.

n_{gaas} :

Sel hetkel lülitas Prl. Z kiirguse välja ja vajutas sütiku nuppu. Peale kambri jahtumist esialgse temperatuurini oli lõpprõhk 104740 Pa.

Kirjutage kiiritamise käigus tekkinud ja kogutud gaasi(de) valem(id) ning toimunud keemilise reaktsiooni tasakaalustatud võrrand.

Gaas(id):

Reaktsioonivõrrand:

h) Milline võiks olla lõpprõhk kambris, kui kambrist oleks täidetud 24 tunni jooksul enne süütamist?

$p =$

i) Arvutage Ce(III) lahuses toimunud protsessi kvantsaagis?

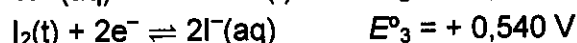
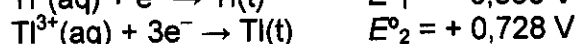
Kvantsaagis:

Ülesanne 9 6% kõigist punktidest

9a	9b	9c	9d	Ülesanne 9
12	21	15	9	57

Tallium esineb kahes oksüdatsiooniastmes: Tl^+ ja Tl^{3+} . Jodiidioonid võivad vesilahustes joodiga kombineerudes moodustada trijodiidione (I_3^-).

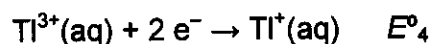
Mõnede oluliste reaktsioonide standardsed redokspotentsiaalid on:



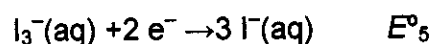
Reaktsiooni $I_2(t) + I^-(aq) \rightarrow I_3^-(aq)$ tasakaalukonstant on: $K_1 = 0,459$.

Kasutage kogu ülesande lahendamisel $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

a) Arvutage järgmiste reaktsioonide redokspotentsiaalid:



$E^\circ_4 =$



$E^\circ_5 =$

b) Kirjutage kõigi teoreetiliselt võimalike neutraalsete ühendite summaarsed valemid, mis sisaldavad ühte talliumiooni ning aniooni(de)na vastavat arvu jodiid- ja/või trijodiidiooni(e).

Loetelus on summaarne valem, mis võib kuuluda kahele erinevale ühendile. Milline see on?

Nimi:

Kood: EST-__

Otsustage standardsete redokspotentsiaalide põhjal, milline kahest ülalmainitud isomeerist on standardtingimustes stabiilne? Kirjutage talliumjodiidi teise isomeeri isomerisatsiooni reaktsiooni võrrand.

Stabiilsem:

Isomerisatsiooni reaktsiooni võrrand:

Kompleksimoodustumine võib seda tasakaalu nihutada. Selle reaktsiooni $Tl^{3+} + 4I^{-} \rightarrow TlI_4^{-}$ summaarne kompleksimoodustumise konstant on $\beta_4 = 10^{35.7}$.

c) Kirjutage stabiilsema talliumjodiidi isomeeri lahuse töötlemisel KI liiaga toimuva reaktsiooni võrrand. Arvutage selle reaktsiooni tasakaalukonstant.

Reaktsioonivõrrand:

K_2 :

Kui stabiilsema isomeeri lahust töödelda tugeva alusega, siis sadeneb must aine. Kui eemaldada sademest vesi, sisaldab järelejäänud aine 89,5% talliumi (massi järgi).

d) Kirjutage selle ühendi summaarne valem. Esitage oma arvutused. Kirjutage selle tekkereaktsiooni tasakaalustatud võrrand.

Nimi:

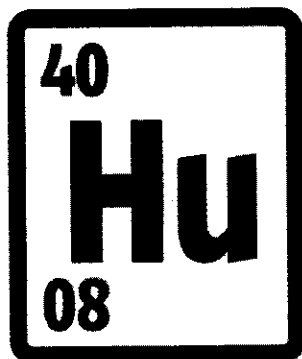
Kood: EST-

Valem:

Reaktsioonivõrrand:

Фамилия: _____

Код: EST-_____



40-я Международная
химическая олимпиада

Теоретический тур

17 июля 2008 г.
Будапешт, Венгрия

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 29 листов.
- Вы можете попросить у организаторов официальную английскую версию, но только в целях уточнения неясных мест в русском тексте.

Фамилия: _____

Код: EST- _____

Константы и формулы

Постоянная
Авогадро:

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

Уравнение
идеального газа:

$$pV = nRT$$

Универсальная
газовая посто-
янная:

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

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:

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

Уравнение
Нернста:

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

Скорость света:

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

Энергия фотона:

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

Нулевая точка
на шкале Цель-
сия:

$$273.15 \text{ К}$$

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																	18
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 -

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 pH-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 pH 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 pH раствора.

pH:

Фамилия: _____

Код: EST-_____

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: EST- _____

- 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 (c). При решении задачи можете использовать разумные упрощающие приближения.

Расчеты:

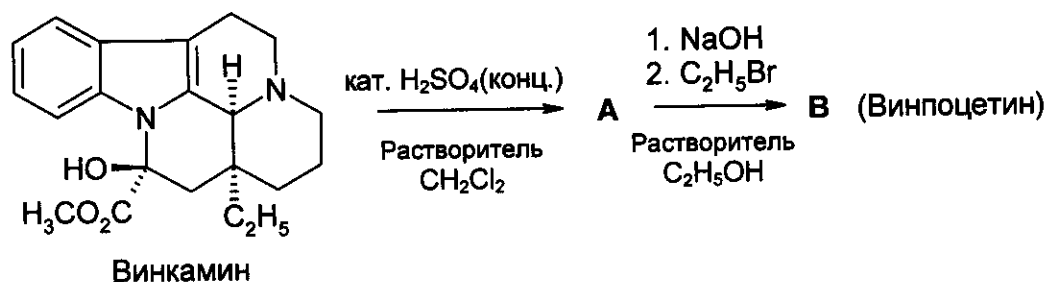
Сэдта:

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.

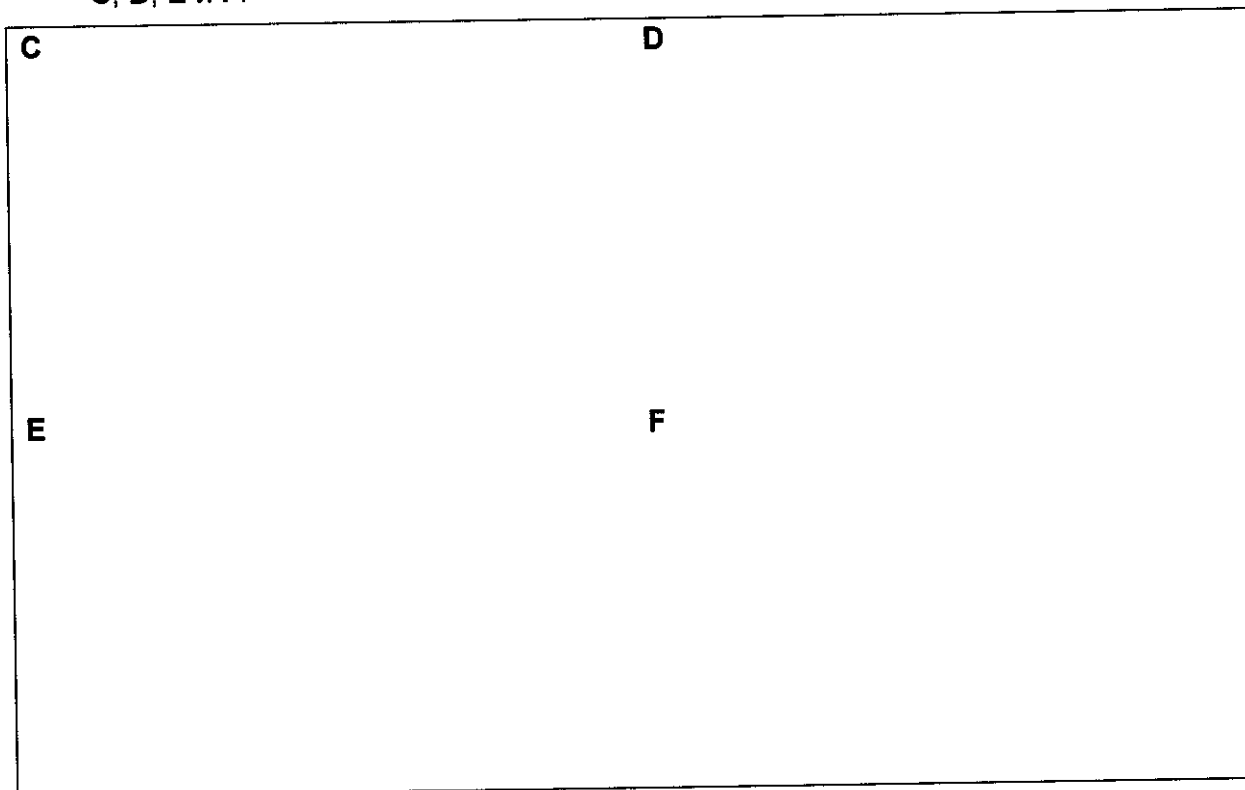
Фамилия: _____

Код: EST-_____

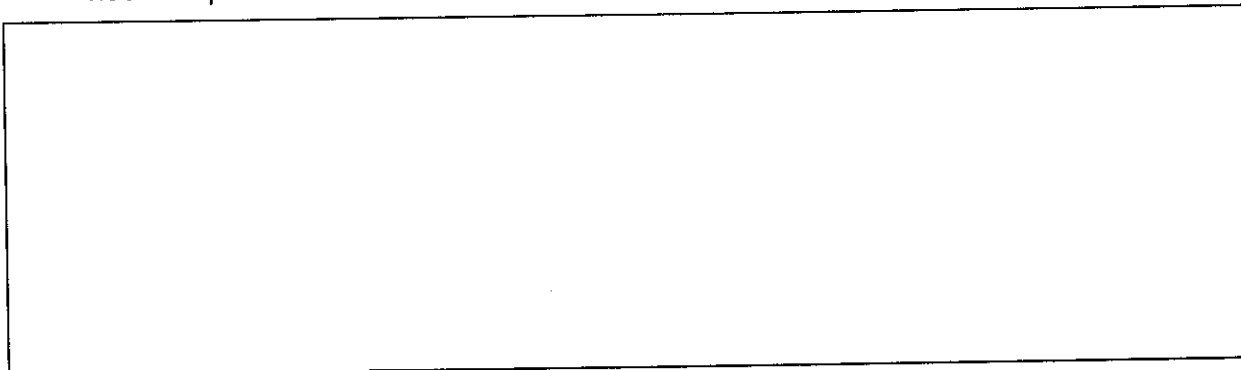
Учтите, что:

- 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.

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



с) 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.

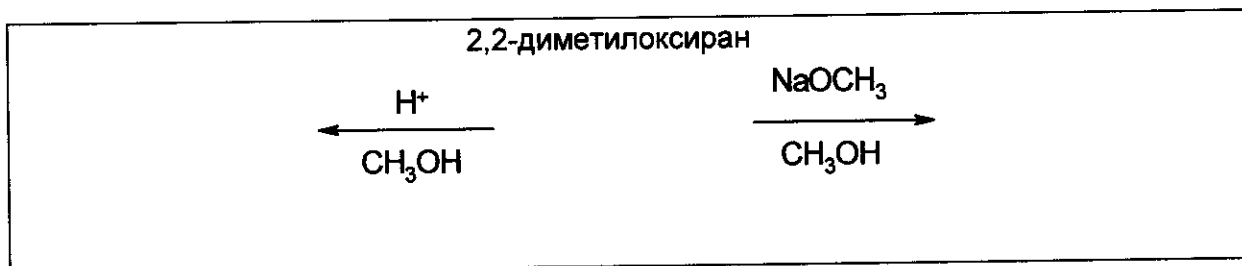
Раскрытие цикла, катализируемое кислотами, происходит через образование катионных интермедиатов (типа карбениевых ионов). В замещенных оксиранах направление раскрытия цикла (то, какая из связей C–O разрывается) определяется устойчивостью промежуточного иона: чем более устойчив карбениевый ион, тем более 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.

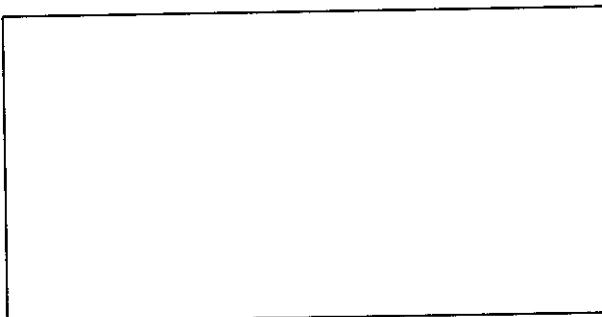
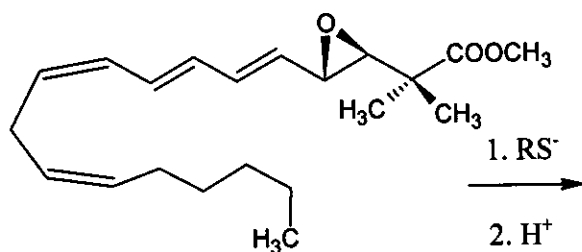
Важно. При выполнении задания будьте внимательны и везде указывайте стереохимию.

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.

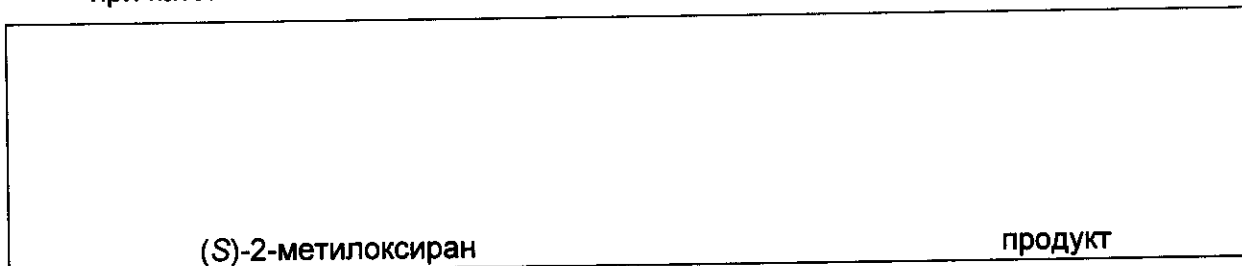


- b) **Изобразите** структуру основного продукта, который образуется в реакции раскрытия эпоксидного цикла приведенного ниже соединения при его взаимодействии с тиолят-анионом (RS^-) и последующем подкислении.



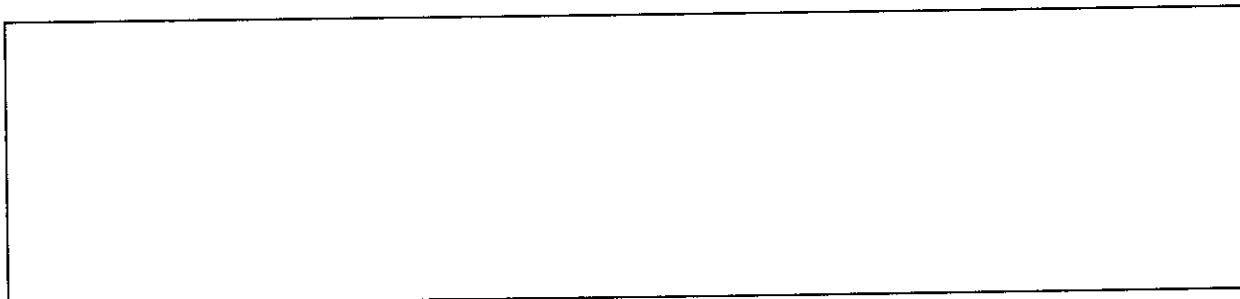
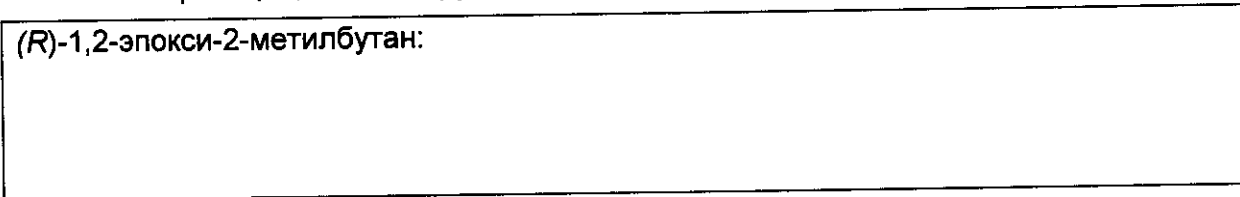
Различные пористые алюмосиликаты кислой природы также могут выступать катализаторами превращений алкилоксиранов. В этом случае, помимо раскрытия цикла, основным направлением реакции является образование производных 1,4-диоксана. (Диоксан представляет собой шестичленный насыщенный гетероцикл с двумя атомами 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-эпокси-2-метилбутана ((*R*)-2-этил-2-метилоксирана) и структуру(ы) замещенных 1,4-диоксана(ов), образующихся из него в реакции, катализируемой алюмосиликатами.

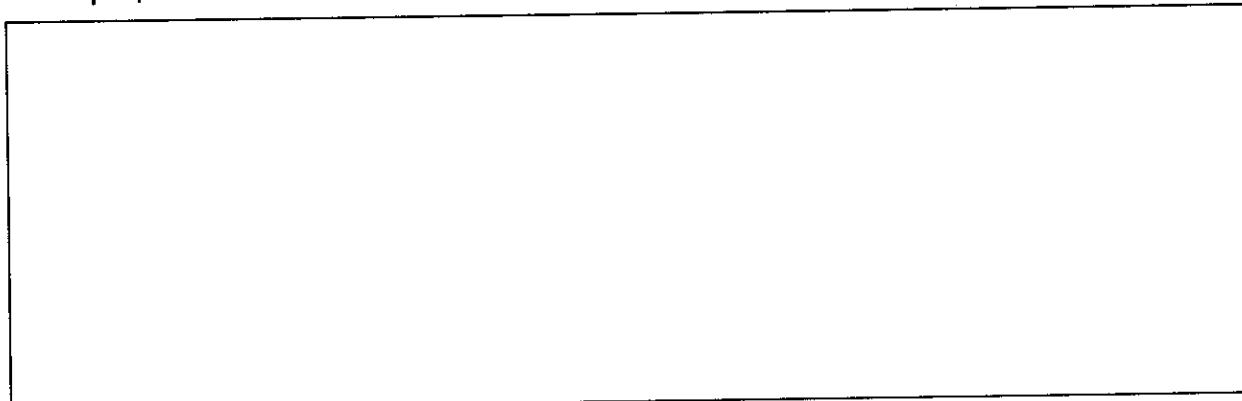
(*R*)-1,2-эпокси-2-метилбутан:



Фамилия: _____

Код: EST-_____

- 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: EST-_____

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

Уравнения реакций:

Фамилия: _____

Код: EST- _____

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.

а) Сколько пустот типа А приходится на каждую элементарную ячейку?

б) Сколько молекул воды приходится на каждую элементарную ячейку?

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

Фамилия: _____

Код: EST-_____

- 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

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 A и нижнюю границу для радиуса пустот B. 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
$\Delta G_m(1)$	
$\Delta G_m(2)$	
$\Delta H_m(1)$	
$\Delta H_m(2)$	
$\Delta S_m(1)$	
$\Delta S_m(2)$	
$\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)$	
$\Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$	

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: EST-_____

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: EST- _____

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.

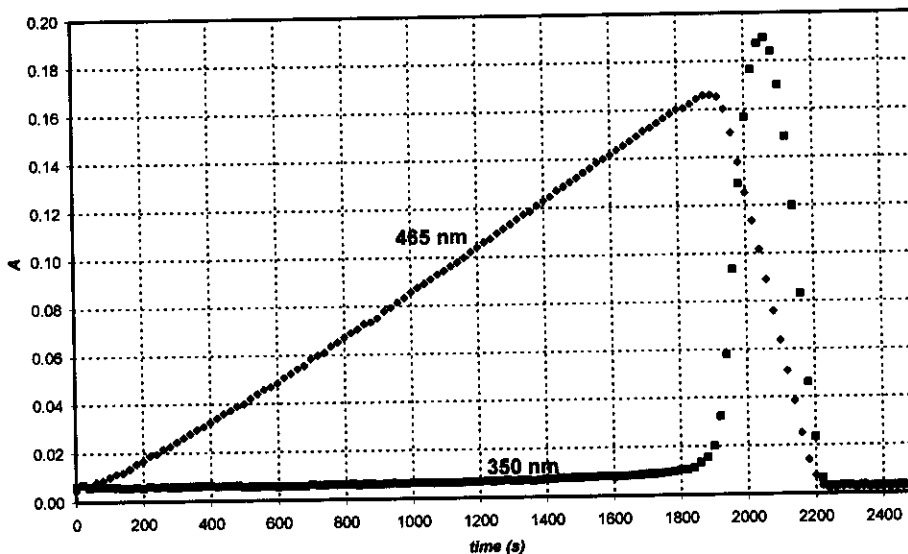
Расчет:

Константа скорости k :

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

Уравнение лимитирующей стадии:

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, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8]_0 = 0.0519$ 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: EST-_____

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: EST-_____

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.

- c) 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.

- d) 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

- e) 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: EST- _____

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 $22.0 \text{ }^\circ\text{C}$.

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 $22.0 \text{ }^\circ\text{C}$, 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: EST-_____

- 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: EST-_____

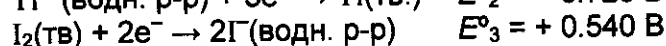
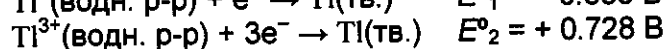
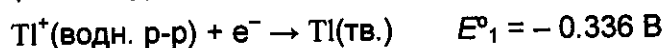
Задание 9

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^- .

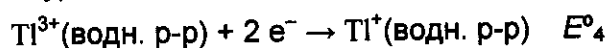
Ниже приведены стандартные окислительно-восстановительные потенциалы для некоторых полуреакций:



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

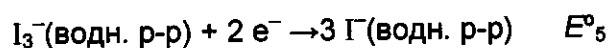
При решении этой задачи везде используйте температуру $t = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

- 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: EST-_____

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: EST-_____

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: