

40-р Олон Улсын
Химийн Олимпиад

Онолын бодлогууд

17.07.2008
Будапешт, Унгар

Зааварчилгаа

- Хуудас бүр дээр нэр болон кодоо бичнэ үү.
- Танд эдгээр бодлогуудыг бодох 5 цагийн хугацаа байна. START буюу ЭХЭЛ гэсэн дохио өгмөгц бодолтоо эхэлнэ.
- Танд өгөх үзэг болон тооны машиныг ашиглана.
- Бүх үр дүнгүүдээ харгалзах зайд гаргацтай цэвэр бичнэ. Өөр газар бичсэнийг үнэлгээнд оруулахгүй. Хэрэв ноорог цаас хэрэгтэй бол цаасныхаа ар талыг ашиглана.
- Шаардлагатай үед хийсэн тооцоогоо харгалзах зайд гаргацтай цэвэр бичнэ. Нийлмэл бодлогуудын бодолтыг бичилгүйгээр зөвхөн зөв хариултыг тавьсан тохиолдолд та оноо авахгүй.
- Даалгавраа дуусаад хариултын хуудсаа дугтуйнд хийж наалгүй үлдээнэ.
- STOP буюу ЗОГС гэсэн дохио өгмөгц бодолтоо зогсооно. STOP гэсэн дохионы дараа 3 минутын дотор ажлаа дуусгахгүй бол даалгаврын үнэлгээг 0 болгоно.
- Хариуцсан багш зөвшөөрөл өгөхөөс нааш суудлаасаа босож болохгүй.
- Энэ шалгалт 26 хуудаснаас бүрдэнэ.
- Даалгаврын асуудлыг тодруулах зорилгоор англи хэлний хувилбарыг өгч болно.

Тогтмол болон Томъёонууд

Avogadro constant: $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ Ideal gas equation: $pV = nRT$

Gas constant: $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ Gibbs energy: $G = H - TS$

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

Planck constant: $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ Nernst equation: $E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$

Speed of light: $c = 3.000 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$ Energy of a photon: $E = \frac{hc}{\lambda}$

Zero of the Celsius scale: 273.15 K Lambert-Beer law: $A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon cl$

Тэнцвэрийн тогтмолын тооцоонд хэрэглэгдэх бүх концентраци нь 1 моль/дм³. Бүх бодлогуудад хийг идеал хий гэж үзнэ.

Periodic table with relative atomic masses

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30											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 Lanthanides	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 Actinides	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 -

Бодлого 1

Нийт онооны 6%

1a	1b	1c	1d	Даалгавар 1
4	2	8	8	22

Нэгэн хүчлийн шингэрүүлсэн усан уусмал бүхий савны хаяг нь гэмтэж, зөвхөн концентраци нь уншигдахаар үлдсэн байлаа. Ойролцоо байсан pH-метрээр хэмжихэд устөрөгчийн ионы концентраци нь хаяган дээр бичсэнтэй ижил байв.

- a) 10 дахин шингэрүүлсний дараа дээрх уусмалын pH нь нэг нэгжээр өөрчлөгдсөн бол энэ уусмалд байж болох 4 хүчлийн томъёог бичнэ үү.

--	--	--	--

- b) Шингэрүүлсэн уусмал нь хүхрийн хүчил байх боломжтой юу?

Хүхрийн хүчил: $pK_{a2} = 1.99$

Тийм Үгүй

Хэрэв тийм бол уусмалын pH-ыг тооцоолно уу.

pH:

с) Шингэрүүлсэн уусмал нь цуугийн хүчил байх боломжтой юу?

Цуугийн хүчил: $pK_a = 4.76$

Тийм Үгүй

Хэрэв тийм бол уусмалын рН-ыг тооцоолно уу. (эсвэл дор хаяж рН-ыг ойролцоогоор илэрхийлэхийг оролдоно уу.) Хийсэн тооцоогоо бичиж харуулна уу.

рН:

Нэр:

Код: MGL-

d) Шингэрүүлсэн уусмал нь ЭДТА (этилен диамин тетрацуугийн хүчил) байх боломжтой юу? Боломжит хялбарчлалыг хийж болно.

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

Тийм Үгүй

Хэрэв тийм бол концентрацийг тооцоолно уу. Тооцоогоо бичиж харуулна уу.

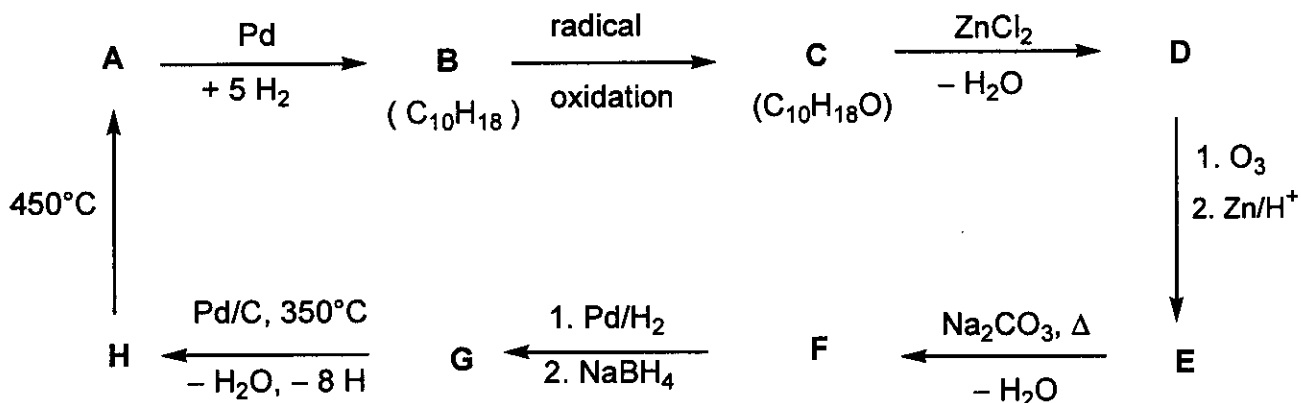
Сэдвэ:

Бодлого 2

Нийт онооны 7%

Даалгавар 2
18

Дараах урвалын схемд өгөгдсөн өгөгдлүүдэд үндэслэн А-аас Н хүртэлх нэгдлүүдийн байгуулалтын томъёонуудыг бичнэ үү. (стереохими шаардлагагүй):



radical oxidation-радикалын исэлдэх урвал

Түлхүүрүүд:

- А нь бидний сайн мэдэх ароматик нүүрсустөрөгч.
- С-ийн гексаны уусмал нь натритай урвалд ордог (хий үүсч байгаа нь ажиглагдана). Гэхдээ С нь хромын хүчилтэй урвалд ордоггүй.
- ^{13}C -ЦСР (^{13}C NMR)-ын спектроскопи D болон E нэгдлүүд зөвхөн хоёр төрлийн CH_2 бүлгүүдтэйг харуулсан.
- E-ийн уусмалыг натрийн карбонаттай халаахад эхлээд тогтворгүй завсрын бүтээгдэхүүн үүсэх бөгөөд энэхүү бүтээгдэхүүн нь цаашид дегидратацид (усгүйжих урвал) орж F-ыг үүсгэдэг.

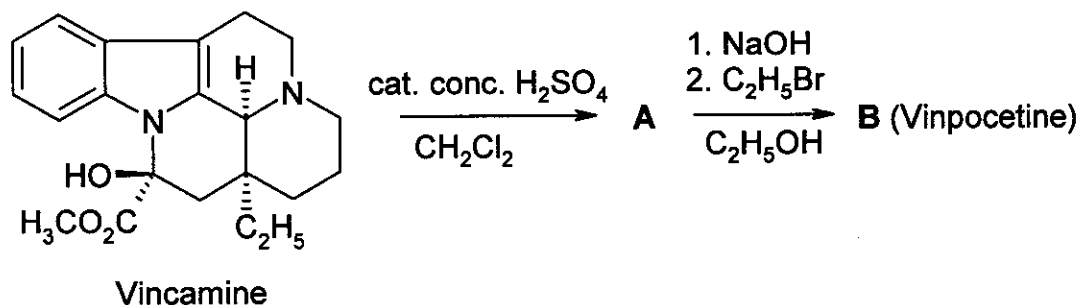
A	B	C	D
H	G	F	E

Бодлого 3

Нийт онооны 6%

3a	3b	3c	Даалгавар 3
4	8	2	14

Винпоцетин-Vinpocetine (Кавинтон, Калан) нь Унгарт анх үйлдвэрлэгдсэн маш сайн зарагддаг эм юм. Түүнийг *vinca minor* хэмээх ургамалын гаралтай (+)-винкамин (vincamine- $C_{21}H_{26}N_2O_3$) гэсэн байгалийн эх бодисоос гарган авдаг. (+)-винкаминг винпоцетин болгох урвал нь дараах хоёр шаттай явна:



cat. conc. H₂SO₄ – *кат. конц. H₂SO₄*

A-F хүртэл бүх нэгдлүүд нь энантиомер цэвэр нэгдлүүд юм.

- A-ын хялбар найрлага нь: C 74.97%, H 7.19%, N 8.33%, O 9.55%.
- B нь өөр гурван стереоизомертэй.

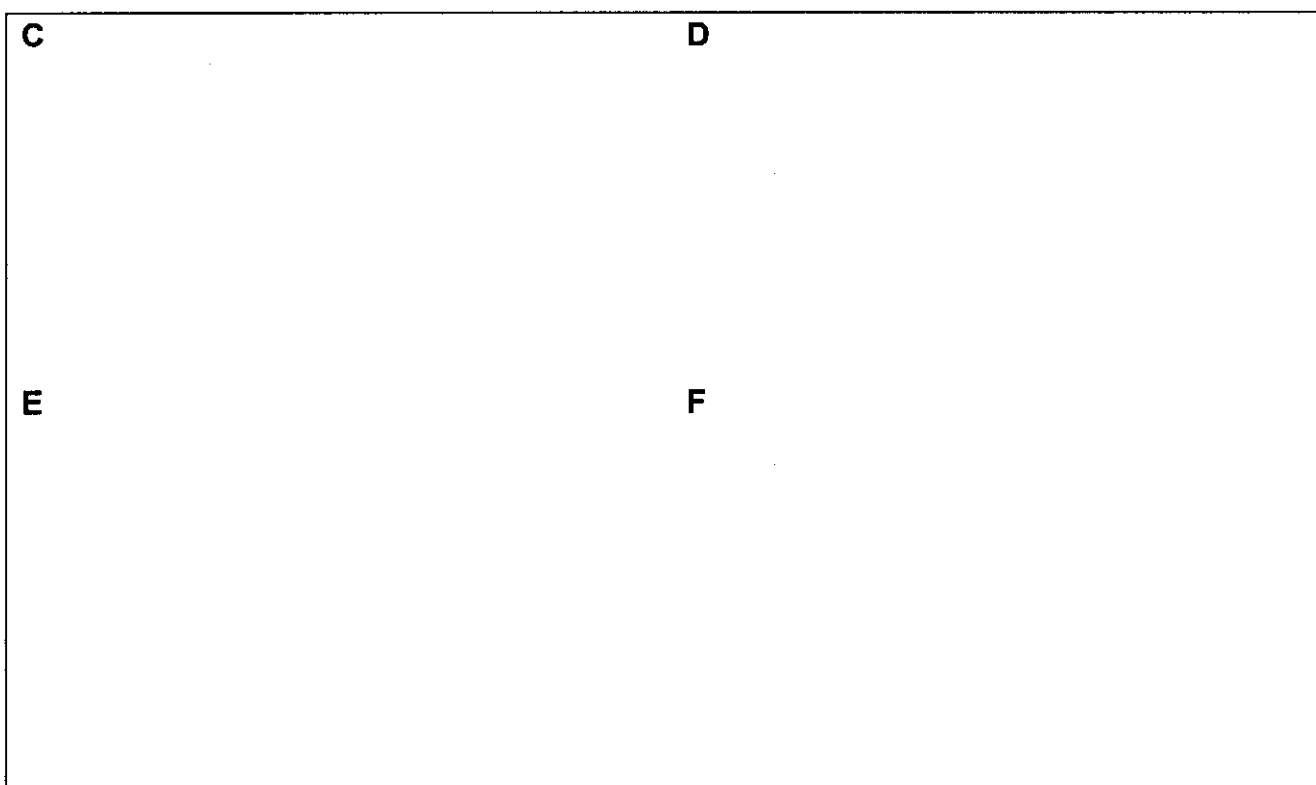
a) Завсрын бүтээгдэхүүн A болон винпоцетин (B)-ийн байгуулалтын томъёог бичнэ үү.

A	B

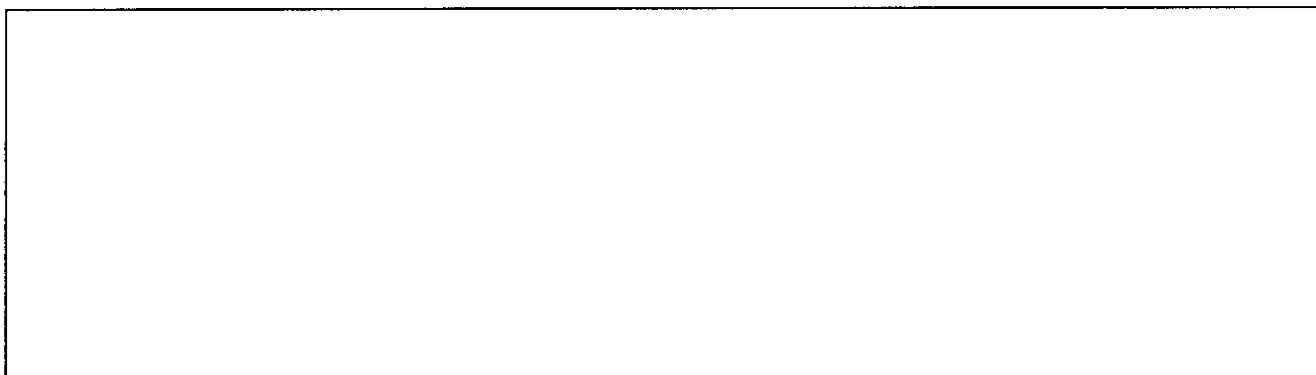
Ямар нэгэн эмийн бүтээгдэхүүний метаболизмийн судалгаа чухал байдаг. Винпоцетинээс үүсдэг дөрвөн үндсэн метаболитууд байдгаас C болон D нь гидролизын юмуу гидратацийн урвалуудын, E болон F нь исэлдэлтийн бүтээгдэхүүнүүд юм.

Түлхүүрүүд:

- Метаболитуудын хүчиллэг чанар нь дараах эгнээний дагуу буурна $C \gg E \gg D$. **F** нь хүчлийн устөрөгч агуулаагүй байна.
 - **C** болон **E** нь тус бүр 3, **D** болон **F** нь тус бүр 7 стереоизомертэй.
 - **F** нь таван цагирагт цвиттерион (хоёр байрлалд цэнэгтэй ион) бөгөөд **E**-тэй ижил найрлагатай: C 72.11%, H 7.15%, N 7.64%, O 13.10%.
 - **B** нь электрофильтэй урвалд орж **E**-г үүсгэдэг.
 - **B**-ээс **D** үүсэх урвал нь байршлын болон орон зайн сонгомол чанартай. (regio- and stereoselective).
- b) **C**, **D**, **E** болон **F** метаболитуудын тус бүр нэг нэг боломжит байгуулалтын томъёонуудыг бичнэ үү!



- c) Байршлын сонгомол чанараар **D**-ын үүсч байгааг, ялангуяа түүний нөгөө байршлын изомер нь яагаад үүсэхгүйг тайлбарлаж чадах **B**-ын мезомер буюу резонансын байгуулалтын томъёог бичнэ үү.



Бодлого 4


Нийт онооны 6%

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

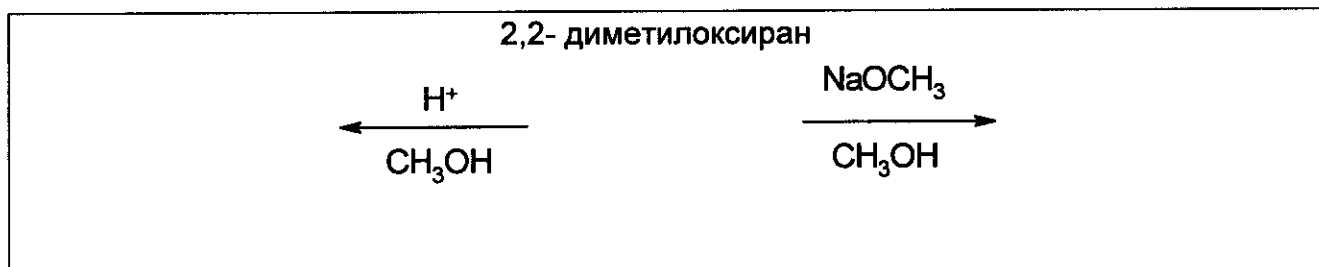
Оксиранууд буюу эпоксидуудын хамгийн гол хувирал нь цагираг нээгдэх урвал юм. Энэ нь янз бүрийн замаар явж болно.

Хүчлийн катализаторын оролцоотойгоор энэ урвал нь катионтой төстэй (карбен ионтой төстэй) жижиг хэсгийг дамжиж явна. Халагч бүлгүүд бүхий оксирануудын хувьд цагираг нээгдэх байршил (аль С-О холбоо тасрах) нь завсрын шатанд үүсэх карбен ион буюу карбокатионы тогтворжилтоос хамаарна. Завсрын карбокатион нь хичнээн тогтвортой байна, түүний үүсэх магадлал төдийчинээ их байдаг. Гэхдээ шугаман байгуулалттай нээлттэй хэлхээтэй карбокатион энэ нь зөвхөн гуравдагч, бензилийн эсвэл аллилийнх байгаа үед үүсдэг.

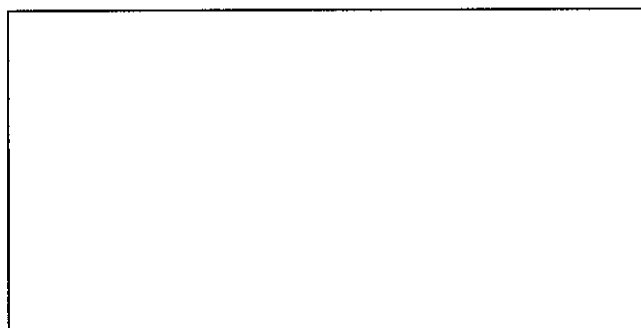
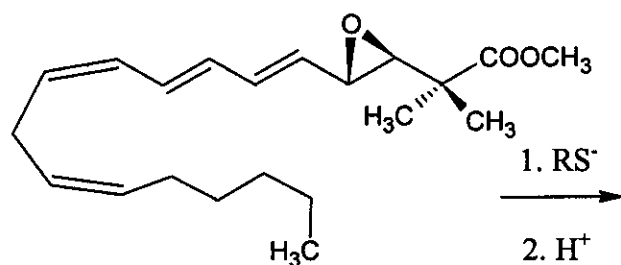
Шүлтийн катализаторын оролцоотойгоор орон зайн хувьд хамгийн бага саадтай байгаа С-О холбоо тасарна.

Энэ бодлогын бүхий л явцад стереохимийг санах хэрэгтэй. Стереохимийг дүрслэхдээ зөвхөн дараах гурван тэмдэглэгээг хэрэглээрэй: 

- a) Нам температурт 2,2-диметилоксиран (1,2-эпокси-2-метилпропан) (i). Хүхрийн хүчлийн катализатортай, (ii). NaOCH_3 катализатортайгаар метанолтой харилцан үйлчлэлцэх урвалуудаас давамгайлсан үүсэх бүтээгдэхүүнүүд болон урвалд орж байгаа эх бодис буюу урвалжийн байгуулалтын томъёонуудыг бичнэ үү.



- b) Дараах leukotriene-ийн уламжлалын эпоксидын цагираг нь тиолатын (RS^-) оролцоотойгоор цагираг нээгдэх урвалд ороход үүсэх бүтээгдэхүүний байгуулалтын томъёог зурна уу.



Нэр:

Код: MGL-

Мөн алкил оксирануудыг хувиргах урвалуудад төрөл бүрийн, сүвэрхэг хүчиллэг алюминосиликатуудыг катализатор болгон хэрэглэж болдог. Энэ тохиолдолд цагираг нээгдэх урвалын зэрэгцээ цагираг димержиж 1,4-диоксаны уламжлалууд (1, 4-р байрлалдаа хоёр хүчилтөрөгчийн атомууд бүхий 6 гишүүнтэй ханасан цагираг) үүсэх урвал давамгайлна.

- c) Эх бодис нь (S)-2-метилоксиран ((S)-1,2-эпоксипропан) байхад үүсэх хамгийн боломжтой 1,4-диоксаны уламжлалын байгуулалтын томъёог бичнэ үү. Эх бодис буюу урвалжийн байгуулалтын томъёог бичнэ үү.

(S)-2-метилоксиран

бүтээгдэхүүн

- d) Эх бодис нь (R)-1,2-эпокси-2-метилбутан ((R)-2-этил-2-метилоксиран) байхад үүсэх 1,4-диоксаны уламжлалуудын байгуулалтын томъёонуудыг бичнэ үү. Эх бодис буюу урвалжийн байгуулалтын томъёог мөн бичнэ үү.

(R)-1,2-эпокси-2-метилбутан:

- e) Эх бодис нь рацемат 1,2-эпокси-2-метилбутан (2-этил-2-метилоксиран) байхад үүсэх 1,4-диоксаны уламжлалуудын байгуулалтын томъёонуудыг бичнэ үү.

Бодлого 5

Нийт онооны 7%

5a	5b	Даалгавар 5
67	33	100

A болон **B** нь усанд маш сайн уусдаг, цагаан өнгийн талст нэгдлүүд юм. Энэ хоёр нь бага зэргийн халаалтанд (200°C хүртэл) тогтвортой, харин түүнээс дээш температурт халаахад хоёулаа задардаг. Хэрэв 20.00 г **A** бодисыг агуулсан усан уусмалыг (энэ уусмал бага зэрэг шүлтлэг, $\text{pH}\approx 8.5-9$) 11.52 г **B** бодисыг агуулсан усан уусмал (энэ уусмал бага зэрэг хүчиллэг, $\text{pH}\approx 4.5-5$) руу нэмж өгөхөд цагаан өнгийн **C** тунадас үүснэ. **C** тунадасыг шүүгээд угааж хатаагаад жигнэхэд 20.35 г байлаа. Эндээс үлдэх шүүгдэс уусмал нь саармаг шинжтэй ба **KI**-ийн хүчиллэгжүүлсэн уусмалыг хүрэн өнгөтэй болгодог. Мөн энэ шүүгдэс уусмалыг буцалгахад ямар ч үлдэгдэлгүйгээр хий байдалтай бүтээгдэхүүнд хувирдаг.

A-г агааргүй орчинд халаах замаар цагаан өнгийн талст бодис **D**-г гарган авдаг. **D** нь устай экзотерм урвалд орж өнгөгүй уусмал үүсгэдэг. Энэхүү үүссэн уусмалыг таггүй саванд хийж тавихад аажимдаа цагаан өнгийн **E** талст тунадасжиж, ус үүсдэг. **D** талстыг удаан хугацаагаар тасалгааны температурт агаарт ил тавихад мөн **E**-д шилждэг. **D**-г 500°C -д агаарт халаахад усанд бараг уусдаггүй өөр нэгэн цагаан өнгийн нэгдэл **F** үүснэ. Энэхүү **F** нэгдэл нь ижил хэмжээтэй **D** нэгдлээс үүсэх **E** нэгдлийн массын 85.8%-тай тэнцүү масстай. **F** нь **KI**-ийн хүчиллэгжүүлсэн уусмалыг хүрэн өнгөтэй болгодог.

1400°C -аас өндөр температурт **E**-г халааж **D**-г буцааж гаргаж авч болдог. **B** болон **D** нь усан дотор харилцан үйлчлэлцэж **C** тунадасыг үүсгэх бөгөөд энэ урвалаар мөн өвөрмөц хурц үнэртэй нэгдэл үүсдэг.

a) **A** - **F** нэгдлүүдийн томъёог бичнэ үү.

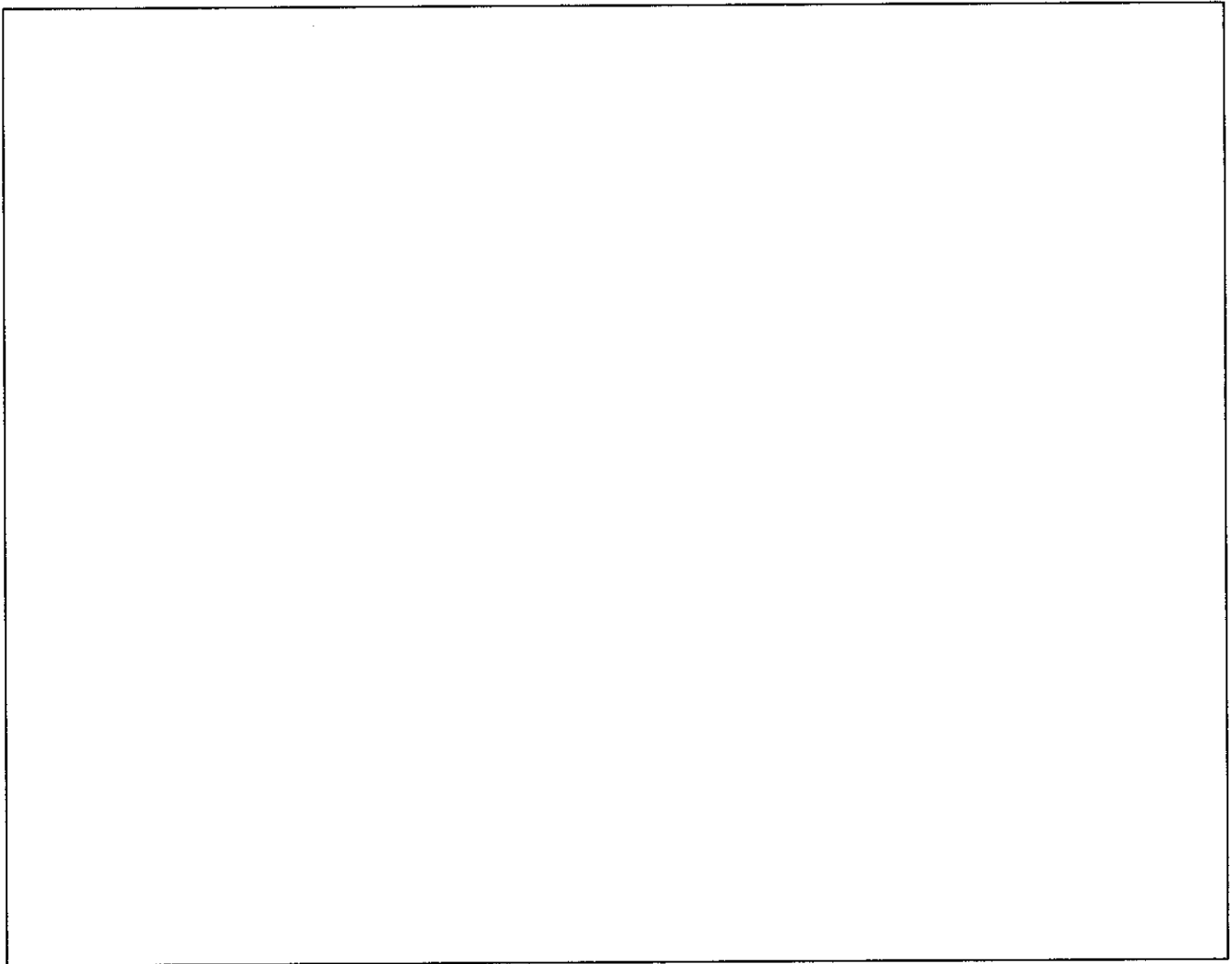
A	B	C
D	E	F

b) Дээр дурьдагдсан бүх урвалуудын тэгшитгэлүүдийг бичиж тэнцүүлнэ үү. (**B**-г халаахад задрах урвалын тэгшитгэлийг бичих шаардлагагүй.)

Урвалын тэгшитгэлүүд:

Нэр:

Код: MGL-



Бодлого 6

Нийт онооны 7%

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

Хөлдөх температуртайгаа ойролцоо температурт байгаа усан дундуур хлорын хийг нэвтрүүлэхэд ногоовтор өнгөтэй, өд шиг хөвсгөр талст тунадас үүсдэг. Метан, инертийн хий зэрэг бусад хийнүүдийг нэвтрүүлэхэд мөн үүнтэй төстэй тунадасууд үүсдэг. Байгаль дээр маш их хэмжээтэй метаны гидратууд (байгалийн хийн нөөцтэй харьцуулахуйц хэмжээтэй) байдаг тул эдгээр нэгдлүүд нь их сонирхолтой юм.

Эдгээр тунадасууд бүгдээрээ төстэй байгуулалттай. Хөлдөх температураасаа үл ялиг дээш температурт байгаа усны молекулууд устөрөгчийн холбоо бүхий байгуулалттай байдаг. Усны эдгээр молекулуудын арай томоохон хөндий зайнуудад хийн молекулууд орж суун, клатратууд үүсгэн дүүргэснээр энэ байгуулалтыг тогтворжуулж өгдөг.

Метаны болон хлорын клатратуудын талстууд нь ижил байгуулалттай. Тэдгээрийн үндсэн шинж чанар нь усны 20 ширхэг молекулуудаас тогтсон арван хоёр талт бараг бөмбөрцөг шиг додекаэдр үүсгэдэг явдал юм. Талстын нэг нэгж буюу эгэл үүр нь эдгээр бөмбөрцөг додекаэдрүүдээс тогтсон төвдөө төвтэй куб талст юм. Додекаэдрүүд нь нэгж куб талстын хажуу талууд дээр байрлах усны нэмэлт молекулуудаар хоорондоо холбогддог. Куб талстын хажуу тал тус бүр дээр нь 2 ширхэг усны молекулууд байрласан ба талстын ирмэгийн урт нь 1.182 нм байна.

Энэ байгуулалт нь 2 янзын хөндий зайтай. Нэг нь додекаэдрийн дотоод хөндий (A), нөгөө нь нэгж куб талстын 6 ширхэг хөндий (B) юм.

a) Нэг нэгж куб талст хэдэн ширхэг A төрлийн хөндийтэй вэ?

b) Нэг нэгж куб талст хэдэн ширхэг усны молекултай вэ?

c) Хэрэв нэгж талстын бүх хөндий зай тус бүр нэг ширхэг өөр нэг зочин молекулыг агуулж байгаа бол усны молекулуудын тоог тэдгээр зочин молекулуудын тоонд харьцуулсан харьцаа хэд байх вэ?

d) Метаны гидрат нь 0-10 °C-д c)-д дурьдсантай ижил байгуулалттай үүсдэг бол энэ клатратын нягт нь хэд байх вэ?

Нягт:

- е) Хлорын гидратын нягт нь 1.26 г/см^3 бол талст дахь усны молекулуудын тоог хлорын молекулуудын тоонд харьцуулсан харьцаа нь хэд байх вэ?

Харьцаа:

Хлорын гидратын төгс талстад аль хөндийнүүд нь дүүргэгдэх магадлалтай вэ? Нэг болон түүнээс дээш хариултыг сонгож болно.

Зарим А Зарим В Бүх А Бүх В

Атомууд нь ковалент холбоогоор холбогдсон тохиолдолд ковалент радиусын утга нь атомуудын хоорондын зайг илэрхийлнэ. Хэрэв атомууд нь ковалент холбоогоор холбогдоогүй бол ван дер Ваальсын радиус нь атомынхаа хэмжээг илэрхийлнэ (атомуудаа хатуу гадаргуутай бөмбөрцгөөр төсөөлнө).

Атом	Ковалент радиус (пм)	ван дер Ваальсын радиус (пм)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

f) Эдгээр атомуудын ковалентын болон ван дер Ваальсын радиусуудын утгуудад үндэслэн боломжтой тохиолдолд хөндийнүүдийн дундаж радиусуудын доод болон дээд хязгааруудыг олно уу. Тооцоогоо бичиж үзүүлнэ үү.

$$< r(A) <$$

$$< r(B) <$$

Дараах процессуудыг авч үзье.



g) Дээрх урвалууд 4°C-д өгөгдсөн чиглэлд явахад дараах молийн хэмжигдэхүүнүүдийн өмнөх тэмдэг нь ямар байх вэ? “-, 0, +” тэмдгүүдээр тэмдэглэнэ үү.

	ТЭМДЭГ
$\Delta G_{\text{моль}}(1)$	
$\Delta G_{\text{моль}}(2)$	
$\Delta H_{\text{моль}}(1)$	
$\Delta H_{\text{моль}}(2)$	
$\Delta S_{\text{моль}}(1)$	
$\Delta S_{\text{моль}}(2)$	
$\Delta S_{\text{моль}}(2) - \Delta S_{\text{моль}}(1)$	
$\Delta H_{\text{моль}}(2) - \Delta H_{\text{моль}}(1)$	

Бодлого 7**Нийт онооны 8%**

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

Дитионат ($S_2O_6^{2-}$) нь харьцангуй идэвхгүй органик биш ион юм. Түүнийг бага зэргийн манганы диоксид нэмсэн мөсөөр хөргөсөн усан дундуур хүхрийн диоксидаг нэврүүлэх замаар гарган авдаг. Үүний дүнд дитионат болон сульфат ионууд үүсдэг.

а) Эдгээр хоёр урвалын тэгшитгэлүүдийг бичиж тэнцүүлнэ үү.

Урвал бүрэн явж дууссаны дараа холимог руу $Ba(OH)_2$ нэмж сульфат ионыг бүрэн тунадасжуулсан. Үүний дараа Na_2CO_3 -ыг нэмж өгчээ.

б) Na_2CO_3 -ыг нэмэхэд явагдах урвалын тэгшитгэлийг бичиж тэнцүүлнэ үү.

Дараа нь уусгагчийнх нь зарим хэсгийг ууршуулж, натрийн дитионатыг талсжуулсан. Гаргаж авсан талстууд нь усанд амархан уусдаг, энэ үүссэн уусмал нь $BaCl_2$ -ын уусмалтай тунадас үүсгэхгүй. Талстыг халааж $130^\circ C$ -д байлгахад жингийн 14.88%-аа алддаг. Эндээс үлдэх талст усанд уусах бөгөөд үүссэн уусмал нь $BaCl_2$ -ын уусмалтай тунадас үүсгэхгүй. Уусгагчийнх нь зарим хэсгийг ууршуулж гарган авсан анхны талстыг $300^\circ C$ -д хэдэн цаг байлгахад жингийн 41.34%-аа алддаг. Эндээс үлдэх цагаан нунтаг бодис нь усанд уусдаг бөгөөд үүссэн уусмал нь $BaCl_2$ -ын уусмалтай цагаан тунадас үүсгэнэ.

с) Анх гаргаж авсан талстын томъёог бичиж, халаах үед явагдах хоёр урвалын тэгшитгэлүүдийг бичиж тэнцүүлнэ үү.

Томъёо:

Урвалын тэгшитгэл ($130^\circ C$):

Урвалын тэгшитгэл ($300^\circ C$):

Нэр:

Код: MGL-

Дитионат ион нь термодинамикийн хувьд харьцангуй сайн ангижруулагч боловч уусмал дахь исэлдүүлэгчтэй тасалгааны температурт урвалд ордоггүй. Гэхдээ 75°C-д хүчиллэг уусмалуудад исэлддэг. Исэлдүүлэгч бромтой урвалд орсон кинетикийн бүлэг туршилтуудыг явуулжээ.

- d) Бром болон дитионат ионы хооронд явах урвалын тэгшитгэлийг бичиж тэнцүүлнэ үү.

75 °C-д явуулсан бүлэг туршилтуудаар урвалын анхны хурдуудыг (v_0) тодорхойлсон.

$[\text{Br}_2]_0$ (миллимоль/дм ³)	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6]_0$ (моль/дм ³)	$[\text{H}^+]_0$ (моль/дм ³)	v_0 (наномоль дм ⁻³ сек ⁻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) Br_2 , H^+ and $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ -ийн хувьд тус тусад нь урвалын эрэмбүүдийг тодорхойлно уу. Туршлагаар гарах урвалын хурдны тэгшитгэл, хурдны тогтмолын утга, нэгжийг бичнэ үү.

Урвалын эрэмбэ

Br_2 -ийн хувьд:

H^+ -ийн хувьд:

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

Туршлагаар гарах урвалын хурдны тэгшитгэл:

k:

Дээрхтэй төстэй туршлагуудад 75°C-д хлор, бромат ион, устөрөгчийн пероксид болон бихромат ионуудыг мөн исэлдүүлэгч болгон хэрэглэдэг. Эдгээр урвалуудын хурдны тэгшитгэлүүд нь бромтой урвалын хурдны тэгшитгэлтэй төстэй бөгөөд хурдны тогтмолуудын нэгжүүд нь бүгд ижил, утгууд нь: $2.53 \cdot 10^{-5}$ (Cl_2), $2.60 \cdot 10^{-5}$ (BrO_3^-), $2.56 \cdot 10^{-5}$ (H_2O_2), $2.54 \cdot 10^{-5}$ ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Туршлагуудыг дээрх температурт ямар ч исэлдүүлэгчийн оролцоогүйгээр хүчиллэгжүүлсэн натрийн дитионатын уусмалд явуулсан. Эдгээр туршлагуудын явцад нил ягаан туяаны (UV) спектрофотометрээр хэмжилт авахад 275 нм-ийн ойролцоо шингээлтийн шинэ муж аажим гарч ирсэн. Гидросульфат ион нь хэдийгээр энэ урвалын илрүүлж болох бүтээгдэхүүн мөн боловч 200 нм-ээс дээш долгионы урттай гэрлийг шингээдэггүй.

f) Шинэ шингээлтийн мужийг өгч байгаа үндсэн нэгдлийн томъёог бичиж, исэлдүүлэгчгүй үед явах урвалын тэгшитгэлийг бичиж тэнцүүлнэ үү.

Нэгдэл:

Урвал:

75 °C-д дараах анхны концентрациудтайгаар 275 нм-д шингээлтийг хэмжих туршилт хийжээ: $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0022$ моль/дм³, $[\text{HClO}_4] = 0.70$ моль/дм³. 10 цаг 45 минутын хагас задралын хугацаатай нэгдүгээр эрэмбийн кинетик муруйг гарган авсан.

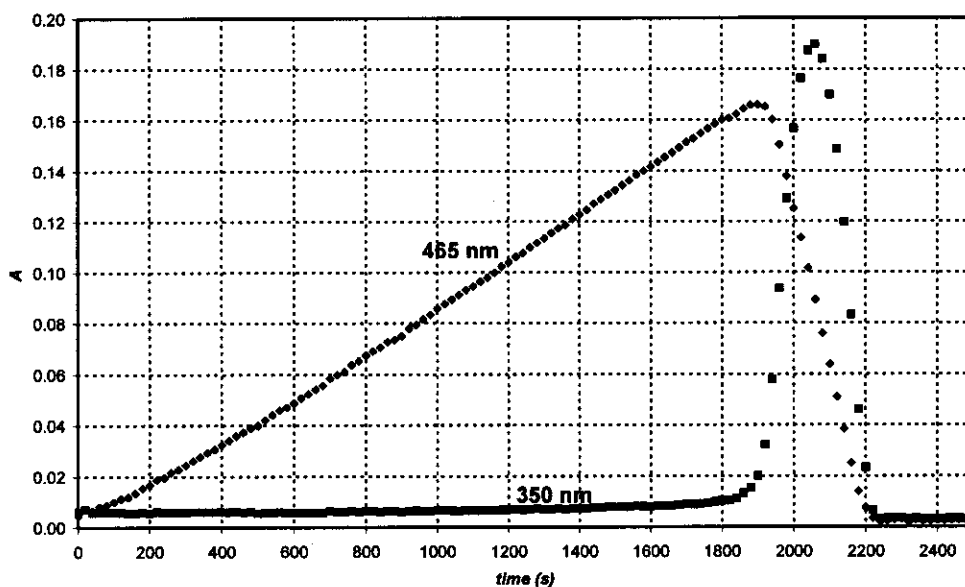
g) Урвалын хурдны тогтмолыг тооцоолно уу.

k:

Исэлдүүлэгчтэй явах урвалуудын урвалын хурдыг тодорхойлогч шатны урвалын тэгшитгэлийг бичиж тэнцүүлнэ үү.

Урвалын хурдыг тодорхойлогч шат:

Дитионат ионы исэлдүүлэгчээр периодат ионыг (усан уусмалд H_4IO_6^- хэлбэртэй оршино) сонгож урвалыг явуулахад 75 °C-д нэгэн ижил туршлагаас хоёр өөр долгионы уртад хоёр кинетик муруй гарсныг дараах графикт дүрсэлсэн байна. Анхны концентрациуд нь: $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5.3 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0519$ моль/дм³, $[\text{HClO}_4] = 0.728$ моль/дм³. 465 нм-д зөвхөн I_2 шингээлт өгөх бөгөөд түүний молийн шингээлтийн коэффициент нь $715 \text{ дм}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$. 350 нм-д зөвхөн I_3^- шингээлт өгөх бөгөөд түүний молийн шингээлтийн коэффициент нь $11000 \text{ дм}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Кюветийн зузаан нь 0.874 см.



А-шингээлт, time(s)-хугацаа(сек), nm-нм

h) 465 нм долгионы уртад шингээлт өсөж байгаа болон шингээлт буурч байгаа мужуудад явагдах урвалуудын тэгшитгэлүүдийг бичиж тэнцүүлнэ үү.

Өсөлтийн муж:

Бууралтын муж:

465 нм долгионы урт дахь кинетикийн муруйн максимум шингээлтэд харгалзах хугацааг тооцоолно уу.

$T_{\text{максимум}}$:

465 нм долгионы урт дахь кинетикийн муруйн өсөлтийн болон бууралтын мужуудын байх ёстой хазайлтуудын харьцааг олно уу.

Хазайлтын харьцаа:

Бодлого 8

Нийт онооны 7 %

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

Оюутан эмэгтэй Z-ийн судалгааны ажил нь бүх лантанид (III) ионуудын шинээр гарган авсан комплексжүүлэгч лигандтай комплекс үүсгэх урвалыг хэмжих байлаа. Нэгэн өдөр тэрээр Ce(III)-ийн харьцангуй муу комплексжүүлэгч лигандтай урвалын нил ягаан-үзэгдэх гэрлийн (UV-vis) шингээлтийг спектрофотометрээр хэмжлээ. 12 цаг үргэлжилсэн туршилтын дараа битүү кюветэнд бага хэмжээний бөмбөлөг үүссэн байв. Бөмбөлөг үүсэхэд лигандын оролцоо шаардлагагүй болохыг удалгүй олж тогтоожээ. Тэрээр туршилтаа хүчиллэгжүүлсэн $CeCl_3$ -ийн уусмалтай үргэлжлүүлэн хийлээ. Багажийг асаагаагүй тохиолдолд спектрофотометр дэх уусмалд бөмбөлөг үүсэхгүй байлаа. Үүний дараа тэрээр хлорид ион селектив электрод дүрсэн жижиг кварцан колбо хэрэглэсэн бөгөөд түүнээс спектрофотометрийн хэмжилтэнд зориулж дээж авах боломжтой байлаа. Оюутан Z хлорид ион селектив электродоо NaCl-ын хоёр өөр уусмалаар тохируулга хийж дараах үр дүнгүүдийг гарган авчээ:

C_{NaCl} (моль/дм ³)	E (мВ)
0.1000	26.9
1.000	-32.2

- a) Электродын потенциалын (E) утгыг ашиглан үл мэдэгдэх дээжин дэх хлорид ионы концентрацийг тооцоолох томъёог бичнэ үү.

[Cl⁻] =

Оюутан Z 295 нм долгионы уртад Ce^{3+} -ийн молийн шингээлтийн коэффициентийг ($\epsilon = 35.2 \text{ дм}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$), мөн хэрэг болох байх хэмээн Ce^{4+} -ийнхийг ч ($\epsilon = 3967 \text{ дм}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$) хэмжжээ.

- b) 295 нм-д хэмжсэн (кюветийн зузаан: 1.000 см) шингээлтийн утгыг (A) ашиглан $CeCl_3$ -ийн уусмалын Ce^{3+} -ийн концентрацийг тооцоолох томъёог бичнэ үү.

[Ce^{3+}] =

Оюутан Z 0.0100 моль/дм³ $CeCl_3$ болон 0.1050 моль/дм³ HCl агуулсан уусмал бэлдээд кварцан лампыг асааж туршилтаа эхэлжээ. HCl 295 нм-д гэрэл шингээхгүй.

- c) Байх ёстой анхны шингээлт болон электродын потенциал нь хэд вэ?

$A_{295\text{нм}}$ =

E =

Хэмжилтээ хийхийн өмнө оюутан Z үүссэн хийг метил оранжийн (хүчил суурийн болон исэлдэн ангижрах индикатор) саармагжуулсан уусмал дотор хурааж авчээ. Хэдийгээр хийн бөмбөлөгүүд уусмал дотор орж байсан ч метил оранжийн өнгө нь нэг өдрийн дараа хүртэл хувирах юмуу цайсангүй.

- d) Гэрлээр шарсан дээжин дотор агуулагдаж байгаа элементүүдээс тогтсон туршлагын үр дүнгээс харахад энэхүү уусмалд хэрхэвч байж болохгүй хоёр хийн томъёонуудыг бичнэ үү.

Хэмжилтийн явцад тэрээр шингээлт болон электродын потенциалуудын утгуудыг тогтмол хэмжиж авчээ. Спектрофотометрийн хэмжилтийн итгэлгүйн хязгаар нь ± 0.002 , электродын потенциалын хэмжилтийн нарийвчлал нь ± 0.3 мВ.

хугацаа (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) Ce^{3+} , Cl^- , H^+ -ийн концентрациудын өөрчлөлтийн дундаж хурдыг олно уу.

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

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

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

Дараагийн өдөр нь тэрээр 0.0500 Ваттын эрчимтэй монохромат (254 нм) гэрлийг хэрэглэсэн. 5 см зузаантай кварцан фотореакторыг өмнөх туршилтанд хэрэглэсэн CeCl_3 -ийн хүчиллэг уусмалаар дүүргэж түүн дундуураа гэрэл нэвтрүүлжээ. 254 нм-д Ce^{3+} -ийн молийн шингээлтийн коэффициентийг хэмжсэн ($\epsilon = 2400 \text{ дм}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$).

- f) Энэхүү туршилтын багажинд гэрлийн хэдэн хувь нь шингээгдсэн бэ?

Багажинд үүссэн хийн усны уурын үлдэгдлийг эхлээд хатаах хоолойгоор нэвтрүүлж зайлуулдаг. Дараа нь тэрхүү хийг 68 см^3 эзэлхүүнтэй битүү саванд оруулна. Энэ битүү сав нь өндөр нарийвчлалтай манометр болон дөл асаах товчлууртой. Оюутан Z битүү саваа эхлээд хуурай аргоноор 102165 Па даралттай болтол дүүргээд гэрлийг нь асаасан. 18 цагийн дараа даралт нь 114075 Па болсон. Багажны температур 22.0°C байсан.

Нэр:

Код: MGL-

g) Битүү саванд цуглуулсан хийн нийт хэмжээг олно уу.

$n_{\text{хий}}$ -хийн молийн тоо:

Үүний дараа оюутан гэрлийг унтрааж дөл асаах товчлуурыг дарсан. Битүү савны температур анхны температуртаа очиж хөрөхөд, эцсийн даралт нь 104740 Па болсон байлаа.

Хурааж авсан хийнүүдийн томъёог бичиж, гэрлээр шарахад явах урвалын тэгшитгэлийг бичиж тэнцүүлнэ үү.

Хийнүүд:

Урвал:

h) Дөл асаах товчлуурыг дарахаас өмнө хийг 24 цагийн туршид хурааж авбал битүү саван дахь даралт ямар байх байсан бэ?

$p =$

i) Ce(III) -ийн уусмалд бүтээгдэхүүн үүсэх квантын гарц (Φ)-ыг тооцоолно уу.

Квантын гарц:

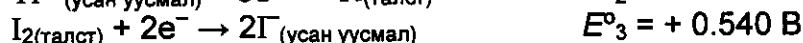
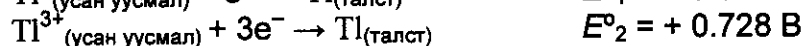
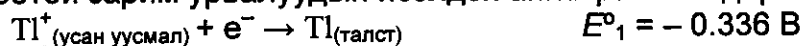
Бодлого 9

Нийт онооны 6 %

9a	9b	9c	9d	Даалгавар 9
12	21	15	9	57

Талли хоёр янзын исэлдэлтийн зэрэгтэй: Tl^+ ба Tl^{3+} . Усан уусмалд иодид ионууд иодтой нэгдэж трииодид ионуудыг (I_3^-) үүсгэдэг.

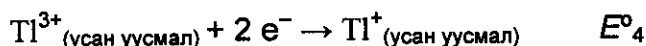
Холбоотой зарим урвалуудын исэлдэн ангижрах стандарт потенциалын утгууд нь:



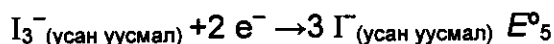
Дараах урвалын тэнцвэрийн тогтмол: $I_{2(талст)} + Tl^+_{(усан\ уусмал)} \rightarrow I_3^-_{(усан\ уусмал)}$; $K_1 = 0.459$.

Энэ бодлогын туршид 25°C -ыг хэрэглэнэ.

а) Дараах урвалуудын исэлдэн ангижрах потенциалуудыг тооцоолно уу:



$E^{\circ}_4 =$



$E^{\circ}_5 =$

б) Нэг ширхэг таллийн ион болон хэдэн ч ширхэг иодид, трииодид эсвэл хоёуланг нь агуулсан анион бүхий онолын хувьд байж болох бүх нэгдлүүдийн эмпирик томъёонуудыг бичнэ үү.

Тэдний дотор хоёр өөр нэгдэлд харгалзах нэг эмпирик томъёо байгаа. Аль нь вэ?

Нэр:

Код: MGL-

Исэлдэн ангижрах стандарт потенциалуудын утгуудаас харахад дээр дурьдсан хоёр изомерүүдийн аль нь стандарт нөхцөлд илүү тогтвортой вэ? Тогтвор багатай нөгөө изомер таллийн иодидын изомержих урвалын тэгшитгэлийг бичнэ үү.

Илүү тогтвортой изомер:

Изомержих урвал:

Комплекс үүссэнээр энэ тэнцвэр шилжиж болно. Дараах урвалын комплекс үүсэх тогтмол нь: $Tl^{3+} + 4I^- \rightarrow TlI_4^- \quad \beta_4 = 10^{35.7}$

c) Таллийн иодидын илүү тогтвортой изомерийг илүүдэл KI-оор үйлчлэхэд явах урвалын тэгшитгэлийг бичнэ үү. Энэ урвалын тэнцвэрийн тогтмолыг тооцоолно уу.

Урвал:

K_2 :

Илүү тогтвортой изомерийнх нь уусмалыг хүчтэй шүлтээр үйлчлэхэд хар өнгийн тунадас үүснэ. Тунадасны усыг зайлуулсны дараа үлдэх нэгдлийн массын 89.5% нь талли байна.

d) Энэ нэгдлийн эмпирик томъёо нь ямар вэ? Хийсэн тооцоогоо бичнэ үү. Түүний үүсэх урвалын тэгшитгэлийг бичиж тэнцүүлнэ үү.

Нэр:

Код: MGL-

Томъёо:

Урвал: