

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:	$F = 96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE^\circ_{\text{ячейки}}$	
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 K	Закон Бугера- Ламберта-Бэра:	$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon cl$

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 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 -

Отборочные соревнования, Теоретический тур, 1 апреля 2016, Тарту

Задание 1

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.

- a) 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.

--	--	--	--

- b) **Может ли** в сосуде находиться разбавленный раствор серной кислоты? Поставьте галочку в нужной клетке. Для серной кислоты $pK_{a2} = 1.99$.

Да Нет

Если вы ответили «Да», рассчитайте рН раствора.

рН:

- c) **Может ли** в сосуде находиться разбавленный раствор уксусной кислоты? Поставьте галочку в нужной клетке. Для уксусной кислоты $pK_a = 4.76$.

Да Нет

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

рН:

d) **Может ли** в сосуде находиться раствор ЭДТА (этилендиаминтетрауксусной кислоты)? Поставьте галочку в нужной клетке.

Да Нет

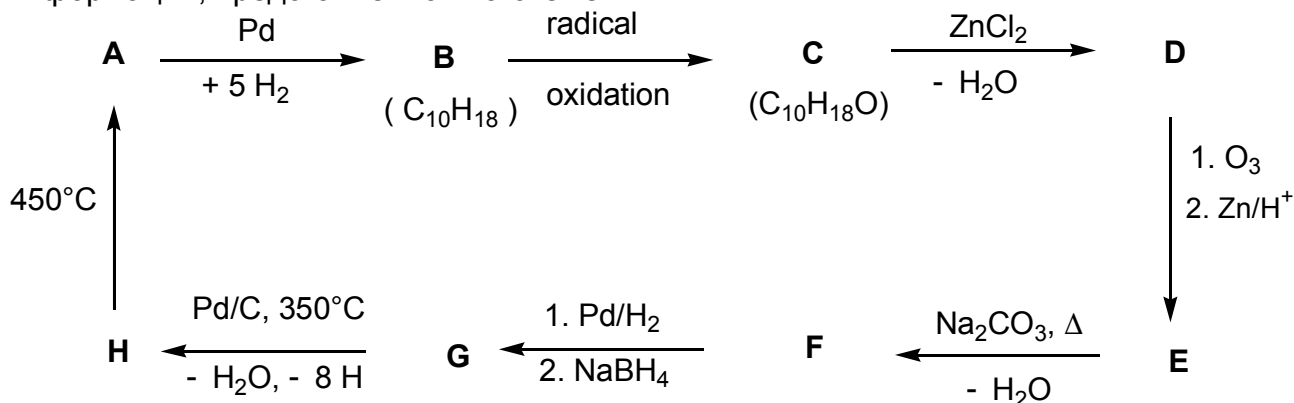
Для ЭДТА $pK_{a1} = 1.70$, $pK_{a2} = 2.60$, $pK_{a3} = 6.30$, $pK_{a4} = 10.60$.

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

рН:

Задание 2

Определите структуру соединений **A–H** (без учета стереохимии), исходя из информации, представленной на схеме:



Учтите, что **A** и **H** — ароматические углеводороды; Раствор **C** в гексане реагирует с натрием с выделением газа, но **C** не взаимодействует с хромовой кислотой; Как **D**, так и **E** содержат только два типа CH_2 -групп (по результатам ^{13}C 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

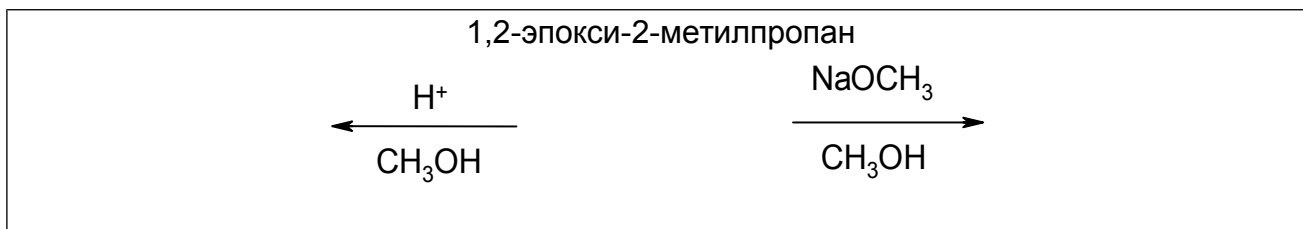
Основным путем превращения эпоксидов является раскрытие цикла, которое может осуществляться различными путями.

Раскрытие цикла, катализируемое кислотами, происходит через образование 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.

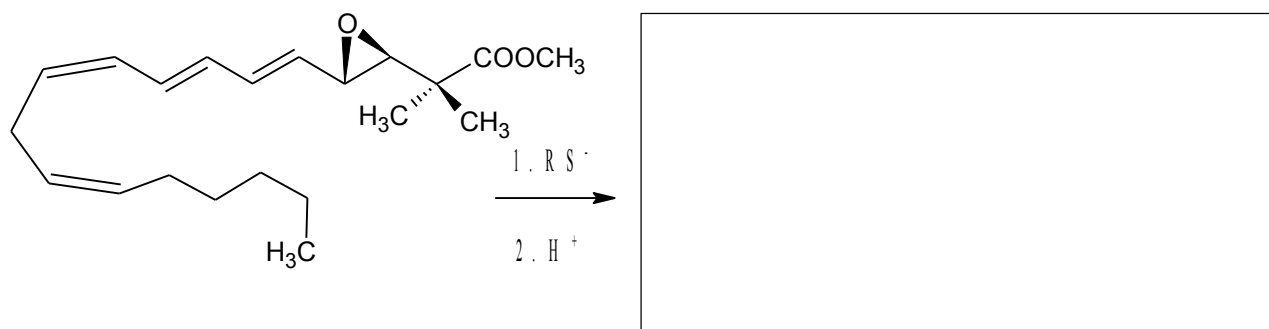
Если раскрытие цикла происходит под действием основания, то преимущественно разрывается наименее стерически затрудненная связь C–O.

Важно. При выполнении задания будьте внимательны и везде указывайте стереохимию. Для обозначения химических связей при описании стереохимии используйте **только** символы .

- a) **Изобразите** структуру 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.

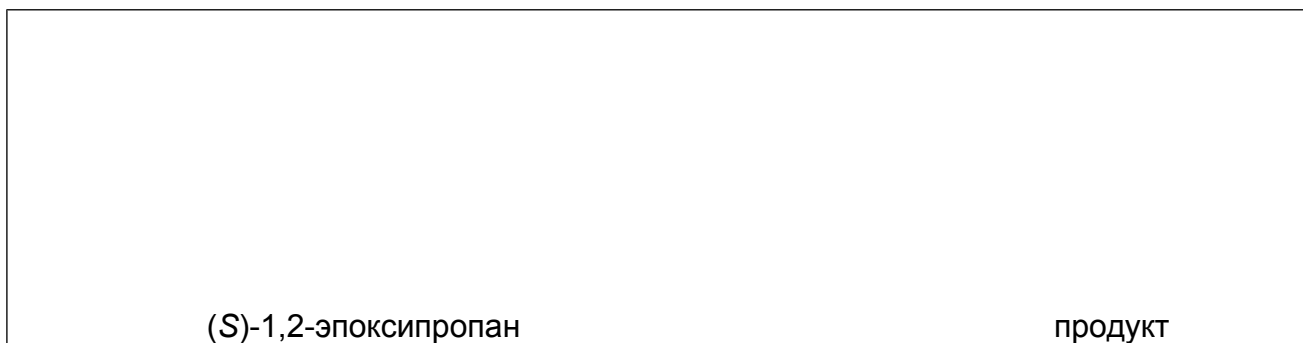


- b) **Изобразите** структуру основного продукта, который образуется в реакции раскрытия эпоксидного цикла приведенного ниже соединения при его взаимодействии с тиолят-анионом (RS⁻) и последующем подкислении.

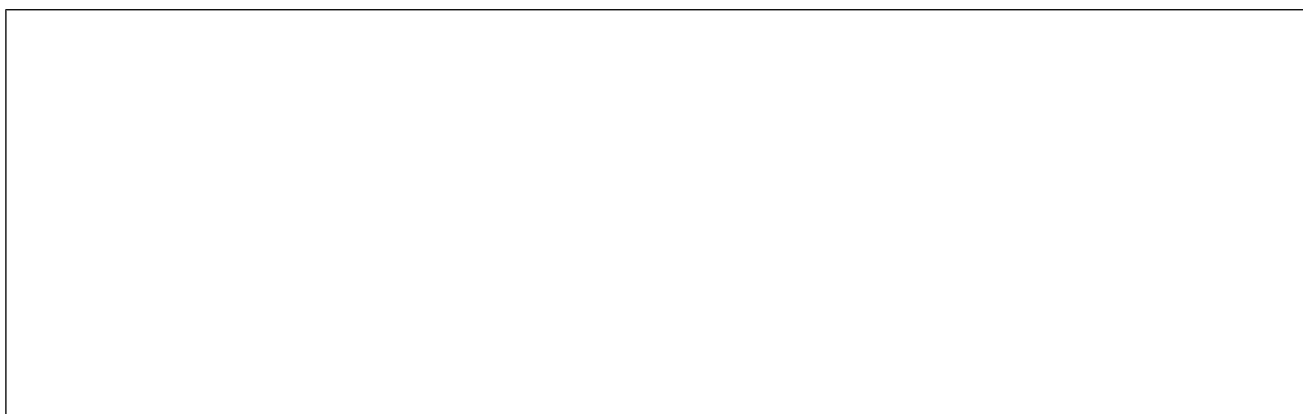


Различные пористые алюмосиликаты **кислой** природы также могут выступать катализаторами превращений алкилоксиранов. В этом случае, помимо раскрытия цикла, основным направлением реакции является образование производных 1,4-диоксана. (Диоксан представляет собой шестичленный насыщенный гетероцикл с двумя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

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



- д) **Изобразите** структуру(ы) замещенных 1,4-диоксана(ов), образующихся из (R)-1,2-эпокси-2-метилбутана в реакции, катализируемой алюмосиликатами.



Задание 4

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 (**A**) и между ними (**B**). Пустоты типа **A** меньше по размерам. Пустот типа **B** приходится 6 штук на каждую элементарную ячейку.

- а) Сколько пустот типа **A** приходится на каждую элементарную ячейку?

- б) 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?

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

Плотность :

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

Отношение вода / "гость":

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

- Некоторые **A** Некоторые **B** Все **A** Все **B**

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.

$< r(\mathbf{A}) <$

$< r(\mathbf{B})$

Задание 5

Дитионат-ион ($\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$) – 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.

a) Напишите уравнения этих двух реакций.

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

b) 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 .

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

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:			
k:			

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.

k :

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

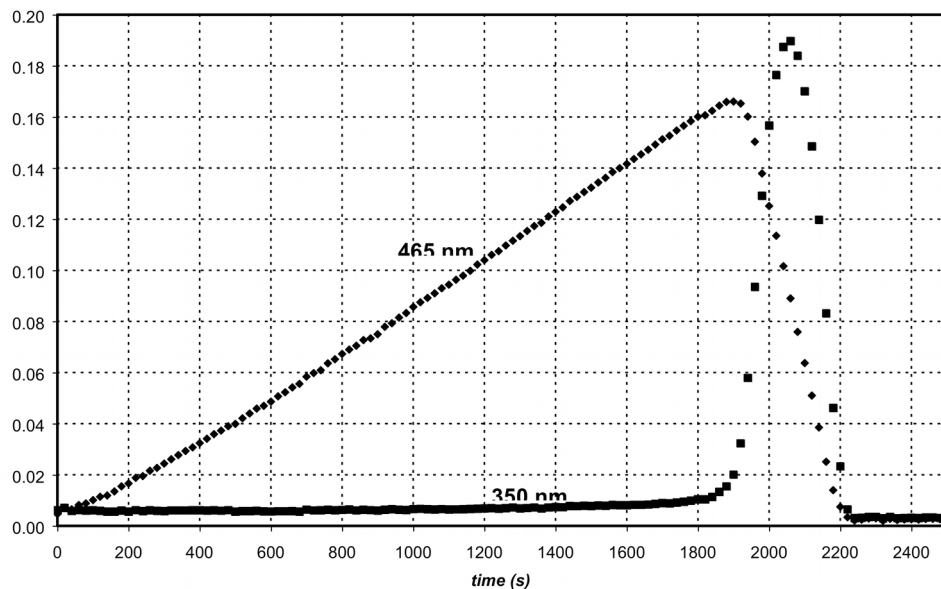
Уравнение лимитирующей стадии:

При окислении дитионат-иона ионом H_4IO_6^- при 75 °С 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.

t_{\max} :

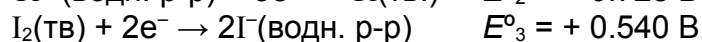
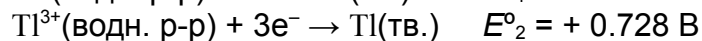
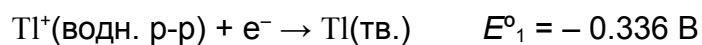
Оцените ожидаемое отношение наклонов восходящего и нисходящего участков кинетической кривой при 465 нм.

Отношение наклонов:

Задание 6

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^- .

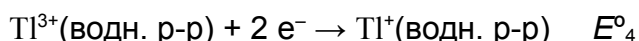
Ниже приведены стандартные окислительно-восстановительные потенциалы для некоторых полуреакций:



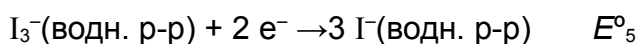
Константа равновесия реакции $I_2(\text{тв.}) + I^-(\text{водн. р-р}) \rightarrow I_3^-(\text{водн. р-р})$ равна $K_1 = 0.459$.

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

- а) Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал для следующих полуреакций:



$E^\circ_4 =$



$E^\circ_5 =$

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

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:

K_2 :

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.

Формула:

Уравнение реакции: