11 класс

Задача 11–1 (20 баллов)

Устойчивое на воздухе оранжево-желтое кристаллическое соединение **A**, молекула которого состоит из восьми атомов, сравнительно мало изучено и представляет большой интерес для нужд современной молекулярной неорганической химии. Получают **A**, как правило, пропусканием газообразного аммиака в теплый раствор ($t \sim 50~$ °C) **E**₂Cl₂ (или **ECl**₂), используя в качестве растворителя CCl₄ или бензол.

Примечание: В состав соединения **A** входят атомы элемента **E**, а соединение **A** классифицируют как бинарное неорганическое соединение.

- **1.** Установите состав кристаллического вещества **A**, если известно, что его обработка горячей водой (t≥90 °C) приводит к разложению со взрывом. При этом наблюдается образование оксида элемента **E**, имеющего угловое строение, и аммиака в стехиометрии 3:4, а также некоторого твердого простого вещества. (**2 балла**)
- **2.** Приведите уравнения реакций, соответствующие вышеописанным способам получения **A** и процесса его гидролиза. (**3 балла**)

В настоящее время известно о существовании двух альтернативных способов синтеза вещества **A**. Один из них заключается в нагревании $\mathbf{E_2Cl_2}$ с хлоридом аммония (t=160 °C), тогда как второй – равновесный процесс взаимодействия простого вещества, состоящего из атомов элемента **E** с безводным жидким аммиаком.

3. Приведите уравнения реакций альтернативных способов получения вещества **A**. Предложите три реагента отличных от исходных, введение в реакционную систему которых позволит повысить выход целевого продукта реакции (рассмотреть для второго способа получения **A**). (**3 балла**)

Интересно, но в рамках классической теории химической связи изобразить структуру, единственную удовлетворяющую строению \mathbf{A} , не представляется возможным. По этой причине в соответствии с положениями теории валентных связей ее представляют в виде многочисленных резонансных структур.

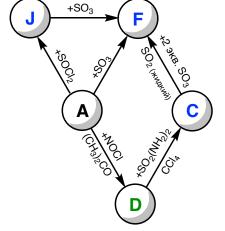
4. Приведите шесть наиболее вероятных резонансных структур для соединения **A**. Какие изменения будут наблюдаться при формальном добавлении к исходной структуре двух и четырех электронов? Ответ обоснуйте. (**7 баллов**)

Высокая реакционная способность А зачастую делает его незаменимым в син-

тезе ряда необычных производных элемента Е.

5. Расшифруйте соединения **C**, **D**, **F** и **J** в схеме превращений, приведенной ниже. Напишите уравнения соответствующих реакций. (**4 балла**)

Вещество	w(E), %	w(O), %	w(CI), %	Число атомов Е в молекуле
С		59,26		4
D	49,23		36,41	?
F		39,22		3
J	61,54	20,51		?



6. К какому классу соединений относятся вещества **С**, **F** и **J**? (**1 балл**)

Задача 11-2 (20 баллов)

Соединение А является весьма популярным антиоксидантом, которому приписывают (как правило, без полного доказательства) широкий спектр биологической активности – противоопухолевую, нейропротекторную, противовоспалительную, антидиабетическую, и даже определенную эффективность в терапии болезни Альцгеймера.

Биосинтез **A** начинается с фенилаланина, который под действием фермента фенилаланин-аммиак-лиазы превращается в **Б** – прекурсор многих биомолекул в живых организмах и полупродукт в синтезе многих ароматизаторов (в метаболических путях с **Б** присутствует, как правило, его *Е*-изомер). Под действием специфичной для вещества **Б** 4-гидролазы **Б** превращается в вещество **В**, которое затем под действием КоА-лигазы превращается в соответствующее кофермент-А-производное **В-SKoA** (фактически, данное соединение является тиоэфиром). Следующие несколько стадий превращения **В** в **A** катализируется одним ферментом (стильбен-синтазой), который первоначально катализирует последовательную конденсацию **В** с тремя эквивалентами малонил-КоА (ключевая стадия процесса – образование енолят-аниона; реакции происходят с выделением углекислого газа и последовательным образованием тиоэфиров **Г1**, **Г2**, **Г3**), а затем конденсацию **Г3** в **A**, сопровождаемой гидролизом тиоэфира и выделением углекислого газа и воды (массовая доля кислорода в **A** – 21,05 %).

- **1.** Расшифруйте структуры всех соединений. Учтите, что анион KoA-S⁻ хорошая уходящая группа (при рисовании структур соединений используйте обозначение R-SKoA для производных кофермента A). (**7 баллов**)
 - 2. Какой тип реакций катализируют ферменты класса лиаз? (1 балл)
 - а) окисления-восстановления;
 - б) реакции переноса химических групп;
 - в) реакции гидролиза;
 - г) реакции разрыва химических связей без гидролиза с образованием кратных связей;
 - д) реакции изомеризации;
 - е) реакции образования связей между гетероатомами субстратов в реакциях конденсации.
- **3.** Приведите механизм реакции циклизации **ГЗ** в **A** (в качестве катализатора в данной реакции выступают кислотные и основные аминокислотные остатки в структуре активного центра стильбен-синтазы; первый этап процесса гидролиз тиоэфира). (**5 баллов**)
- **4.** Использование малонил-КоА вместо ацетил-КоА организмом при синтезе биомолекул определяется необходимостью (несколько ответов): (**1 балл**)
 - а) уменьшения энтропии продуктов реакции;
 - б) увеличения энтропии продуктов реакции:
 - в) уменьшения свободной энергии Гиббса процесса;
 - г) уменьшение энтальпии продуктов реакции;
 - д) увеличение энтальпии продуктов реакции.

Ввиду своего малого размера, наличия большого количества функциональных групп и, в целом, схожести со многими биомолекулами в живых организмах, **A** связывается с широким спектром белков, опосредующими определенные биологические ответы в организмах (отсюда и большое количество «активностей», которые приписываются **A**). Данное вещество ингибирует действие фермента X, причем в одном эксперименте с концентрацией A, равной $1,500 \times 10^{-6}$ моль/л, A ингибирует 22,17 % активности X, а при вдвое большей концентрации A - 36,30 %.

5. Определите константу связывания $A \in X u$ концентрацию X в эксперименте (в обоих экспериментах она одинакова). Процесс связывания $A \in X$ описывайте, используя модель обычного комплексообразования $A + X \rightleftarrows A \cdot X$. (**4 балла**)

Примечание: ввиду малых разрядов чисел в задании используйте округление до 5–7 значащих чисел (либо, при возможности, не используйте округления), не прибегайте к функции «Решить» на инженерных калькуляторах ввиду грубости округлений при таких расчетах.

6. Чем могут быть обусловлены антиоксидантные свойства **A** по отношению к реакциям окисления? Рассмотрите данные процессы на примере взаимодействия **A** с активными формами кислорода (на примере •OH). (**2 балла**)

Задача 11-3 (20 баллов)

Буферные растворы – растворы с определенной устойчивостью равновесной концентрации ионов H^+ по отношению к внешним воздействиям. Значение pH таких растворов изменяется лишь незначительно при разбавлении раствора либо при добавлении небольших количеств сильной кислоты или щелочи. Буферные системы представляют собой смесь слабой кислоты и сопряженного с ней основания (например, соли этой слабой кислоты). Между кислотой (донором протонов) и основанием (акцептором протонов) в растворе устанавливается равновесие, которое и позволяет удерживать значение pH практически неизменным.

Широко распространено использование аммиачного буферного раствора, который представляет собой смесь аммиака и хлорида аммония.

- **1.** Выберите верный ответ. С точки зрения протолитической теории Бренстеда и Лоури в аммиачном буфере кислотой является: (**1 балл**)
 - a) OH $^-$, δ) NH $_4$ $^+$, ϵ) C Γ , ϵ) NH $_2$ $^-$
- **2.** Рассчитайте значение pH раствора аммиака с концентрацией 0,80 моль/дм³. **(3 балла)**
- **3.** Рассчитайте, каково должно быть мольное отношение аммиака к хлориду аммония, чтобы значение pH аммиачного буфера было равно 9,20. (**4 балла**)
- **4.** Для приготовления аммиачного буфера объемом 0,5 дм³ с pH 9,20 использовали 147 см³ раствора аммиака с концентрацией 0,80 моль/дм³. Рассчитайте массу хлорида аммония, использованную для приготовления этого раствора. (**3 балла**)
- **5.** К раствору, описанному в пункте г), добавили 10 см³ 0,1 М раствора нитрата серебра. Образовался ли при этом осадок? Ответ аргументируйте необходимым расчетом. Если осадок образуется, рассчитайте его массу (г). Плотности растворов при расчете считайте равными 1 г/см³. (**9 баллов**)

Справочные данные:

 $K_b(NH_3 \cdot H_2O) = 1.8 \cdot 10^{-5},$ $K_{sp}(AgCI) = 1.8 \cdot 10^{-10},$ $K_{HeCT}(Ag(NH_3)_2^+) = 9.31 \cdot 10^{-8}.$

Задача 11-4 (20 баллов)

Одним из постулатов квантовой механики является то, что состояние системы можно однозначно описать при помощи волновой функции (Ψ), которая является решением уравнения Шредингера. В частности, волновые функции характеризуют и атомные орбитали. К примеру, следующее уравнение описывает атомную 2p орбиталь в водородоподобном атоме:

$$\psi_{n=2,l=1,m_l=+1} = \frac{1}{8\pi^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{5}{2}} r \sin\theta \, e^{i\phi} e^{-Zr/2a_0}$$

Водородоподобным атомом называется атом с любым атомным номером и массовым числом, имеющий только 1 электрон.

Однако сам вид этих функций нас в этой задаче мало волнует. Что важнее, энергия этих орбиталей, которую можно рассчитать из волновых функций, зависит от ряда чисел, которые могут принимать только определенные значения. К примеру, энергия орбиталей с главным квантовым числом n может быть рассчитана по уравнению:

$$E_n = -hcR_{\rm H}\frac{Z^2}{n^2}$$

где h – постоянная Планка (6,626·10⁻³⁴ Дж·с), c – скорость света (2,998·10⁸ м/с), Z – заряд ядра атома, $R_{\rm H}$ – постоянная Ридберга (109 677 см⁻¹), а n – главное квантовое число. Кроме главного квантового числа n также существуют:

- орбитальное квантовое число *I*;
- магнитное квантовое число (или проекция орбитального квантового числа) m_i
- спиновое квантовое число $s=\frac{1}{2}$ и проекция спинового квантового числа $m_s=\pm\frac{1}{2}$.

Примечание по терминологии: проекция какого-то параметра отличается от абсолютного значения этого параметра тем, что она имеет знак и в каких-то случаях не равна численному значению этого параметра.

- **1.** Наиболее полным образом ответьте: какие значения могут принимать квантовые числа n, l, m_s ? Где возможно приведите ответ в общем виде. (**1 балл**)
 - **2.** Сформулируйте что характеризуют квантовые числа n и l. (**0,5 балла**)
- **3.** Сколько существует волновых функций с одинаковой энергией для орбитали с одним и тем же квантовым числом *I?* (**0,5 балла**)
 - a) n d) 1 u) l+16) n-1 e) l κ) 2n-18) $2n^2$ κ) 2l+1 π) 2l-12) 0 3) l-1 m) n+1

Квантовые числа определяют порядок заполнения электронами атомных и молекулярных орбиталей. Правила, согласно которым, происходит заполнение орбиталей так, чтобы получилась максимально устойчивая конфигурация с минимальной энергией, называются правилами Хунда.

- 1. Спин системы должен быть максимальным.
- 2. Значение орбитального углового момента максимально.

Эти же правила, с поправками в терминологии применимы как к многоэлектронным атомам, так и к молекулам.

4. Изобразите электронную конфигурацию атома кислорода, соответствующую принципам Хунда и Паули. Охарактеризуйте каждый электрон набором из 4 квантовых чисел (n, l, m_l , m_s) (**2 балла**).

Электрон в атоме может переходить между энергетическими уровнями, поглощая или излучая энергию. Однако такие переходы имеют некоторые ограничения по типу орбиталей, между которым этот переход осуществляется. Набор таких ограничений называют **правилами отбора**. Правила отбора для электронных переходов в водородоподобном атоме можно сформулировать следующим образом:

$$\Delta I = \pm 1$$

$$m_I = 0, \pm 1$$

5. Наиболее полным образом сформулируйте на какие орбитали может перейти единственный электрон, находящийся на 4d уровне и имеющий максимальное возможное в данном случае значение проекции орбитального углового момента в водородоподобном атоме. (**1 балл**)

Электрон из состояния, характеризующегося квантовыми числами (n = 1, l = 0, $m_l = 0$) в водородоподобном атоме O^{7+} переходит на орбиталь, которая характеризуется квантовыми числами n = 4, l = 1, $m_l = +1$.

6. Рассчитайте длину волны для этого перехода. (1 балл)

Средний радиус орбитали водородоподобного атома можно рассчитать по следующей формуле:

$$r_{n,l,m_l} = \frac{n^2 a_0}{Z} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right] \right\}$$

где *a*₀ – Боровский радиус.

7. Рассчитайте, как изменится среднее расстояние между ядром и электроном при переходе, описанном в **п.6**. (**1 балл**)

Однако надо понимать, что сами по себе квантовые числа характеризуют энергию орбитали только в водородоподобном атоме. В случае многоэлектронного атома необходимо учитывать наличие других электронов, их спинов и орбитальных угловых моментов. Для обозначения энергетических состояний, характеризующих конфигурацию атома в целом, используются так называемые символы термов

где L – полный орбитальный угловой момент атома, S – полный спиновый угловой момент, а J – полный угловой момент атома.

В соответствии с квантовым числом L определяется соответствующий символ [L] – заглавная латинская буква:

L	0	1	2	3	4	5
Символ терма [<i>L</i>]		Ρ	D	F	G	Ι

Для электронной конфигурации атома в основном состоянии значение полного орбитального углового момента численно равно модулю суммы проекций углового момента для каждого электрона в конфигурации:

$$L = \sum_{l} m_{l}$$

Для электронной конфигурации атома в основном состоянии полный спиновый угловой момент (S) равен сумме проекций спинов всех электронов на внешней оболочке.

$$S = \sum m_S$$

Значение 2S + 1 называется мультиплетностью терма.

Квантовое число J может принимать любые значения на промежутке IL - SI и IL + SI, отличающиеся между собой на единицу, начиная cIL - SI, например для L=2, S=4, IL - SI=2 и IL + SI=6; J=2, 3, 4, 5, 6.

Для составления атомных термов добавим ещё одно правило Хунда: в случае одинаковых мультиплетности и полного орбитального углового момента наименьшей энергией будет обладать атом с максимальным значением полного углового момента, если его оболочка заполнена более чем на половину, и минимальным значением полного углового момента, если его оболочка заполнена менее чем на половину.

8. Определите символ атомного терма для атомов бора, углерода, азота, кислорода и хлора в основном состоянии (**5 баллов**).

Для много электронных атомов правила отбора следующие:

$$\Delta S = 0$$
 $\Delta L = 0, \pm 1$
 $\Delta J = 0, \pm 1$ (кроме перехода $J = 0 \leftrightarrow J = 0$)

- 9. Выберите какие переходы запрещены (1 балл):
- a) ${}^{3}D_{2} \rightarrow {}^{3}P_{1}$
- 6) ${}^{3}P_{2} \rightarrow {}^{1}S_{0}$
- e) ${}^{3}F_{4} \rightarrow {}^{3}D_{3}$
- $e)^{2}D_{3/2} \rightarrow {}^{2}S_{1/2}$
- ∂) $^3P_0 \rightarrow {}^3S_1$
- e) ${}^{3}D_{3} \rightarrow {}^{3}P_{1}$

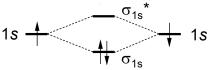
Для того, чтобы охарактеризовать электронную конфигурацию двухатомной молекулы используются обозначения термов для молекул.

$$^{2S+1}[\Lambda]_{g/u}$$

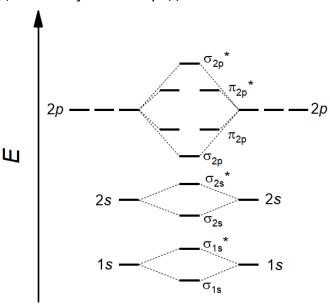
Мультиплетность рассчитывается так же как и для атома. А вот для того, чтобы узнать значения квантовых чисел Λ и паритета (характеристики терма, которое может принимать значения g или u) — необходимо построить диаграмму молекулярных орбиталей для молекулы.

Сущность метода молекулярных орбиталей заключается в том, что близкие по энергии атомные орбитали взаимодействуют друг с другом и образуют такое же количество молекулярных орбиталей, часть из которых по энергии ниже исходных (связывающие), а часть – выше (разрыхляющие).

К примеру, 1s орбитали двух атомов водорода взаимодействуя друг с другом образуют две молекулярные σ -орбитали: связывающую (ниже по энергии) и разрыхляющую (выше по энергии, обозначена символом *).



В следующем вопросе вам предстоит заполнить электронами диаграмму молекулярных орбиталей для молекулы кислорода.



- **10.** Распределите необходимое количество электронов по атомным и молекулярным орбиталям на диаграмме МО для молекулы O_2 в соответствии с правилами Хунда и Паули. (**1 балл**)
- **11.** Изобразите структуру Льюиса, соответствующую молекуле кислорода. Есть на ней неспаренные электроны? А на диаграмме молекулярных орбиталей? Какая из теорий точнее предсказывает свойства кислорода? (**2 балла**)

Квантовое число ∧ равно сумме проекций орбитальных моментов электронов, занимающих молекулярные орбитали.

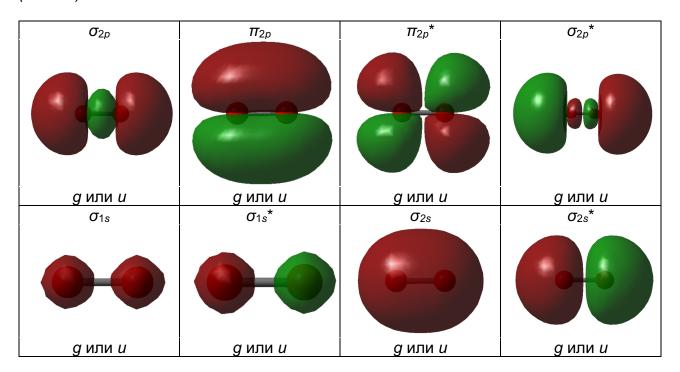
$$\Lambda = \sum \lambda$$

Значения λ распределяются несколько отличным образом от значений m_l . $\lambda = 0$ для σ -орбиталей и $\lambda = +1$ и -1 для двух π -орбиталей. Далее исходя из значения квантового числа Λ определяется символ терма.

Λ Σ Π Δ **Символ терма [Λ]** 0 1 2

Значение паритета (g или u) в центросимметричных молекулах (как например O_2) определяется следующим образом. Каждому электрону в молекуле присваивается буква g (от немецкого gerade, четный) или u (от немецкого ungerade, нечетный). Буква присваивается в зависимости от того, на какой орбитали — g или u этот электрон находится. Молекулярная орбиталь считается g если знаки волновой функции не изменятся при операции инверсии относительно центра орбитали.

12. В таблице ниже приведены рассчитанные формы молекулярных орбиталей молекулы кислорода. Определите – является ли каждая из орбиталей д или и. Примечание: красным цветом обозначена часть орбитали, где волновая функция имеет знак «+», а зеленым та часть, где волновая функция имеет знак «—». (**1 балл**)



Далее для определения паритета электронного терма паритеты всех электронов перемножаются. Перемножени<u>е паритетов происходит по следующим правилам:</u>

$$g \times g = g$$

 $u \times u = g$

$$u \times g = u$$

13. Определите электронный терм с наименьшей энергией, соответствуюший молекуле кислорода. (2 балла)

Правила отбора для молекулярных термов могут быть записаны следующим образом.

$$\Delta \Lambda = 0, \pm 1$$
 $\Delta S = 0$ разрешены только переходы $u \to g$ и $g \to u$

14. Определите запрещенные переходы для молекулы кислорода. (**1 балл**)

- a) ${}^3\Sigma_q \rightarrow {}^3\Sigma_u$
- $6)^3\Sigma_g^3 \rightarrow {}^3\Delta_g$
- $\mathbf{B})^{3}\Sigma_{g}^{3} \rightarrow {}^{1}\Sigma_{u}^{3}$
- $\Gamma)^{3}\Delta_{g} \rightarrow {}^{3}\Delta_{u}$
- $\begin{array}{ccc}
 \mathring{\Gamma} & \mathring{\Gamma}$

Справочные данные:

Связь энергии и длины волны (λ) излучения: $E = hc/\lambda$

Операция симметрии инверсия подразумевает отражение всех групп относительно центра молекулы.



Задача 11-5 (20 баллов)

Катализ в органической химии имеет важное значение. Одним из типов катализаторов, применяемых в органической химии, являются органокатализаторы. Органокатализ имеет ряд преимуществ. Отсутствия необходимости в катализе на основе металлов вносит вклад в зеленую химию. Кроме того, когда органокатализатор является хиральным, открывается путь для асимметрического синтеза. За исследования асимметрического органокатализа в 2021 году ученые Макмиллан и Лист удостоились Нобелевской премии по химии. В своих работах они использовали катализаторы, методы синтезы которых приведены на схеме ниже:

$$OH_{C_2H_5OH, t}$$
 $OH_{C_2H_5OH, t}$ $OH_{C_2H_5$

$$\mathsf{Boc}_2\mathsf{O} \colon \begin{array}{c} \mathsf{O} & \mathsf{O} \\ \mathsf{O} & \mathsf{O} \end{array} \qquad \begin{array}{c} \mathsf{TMSOTf:} \quad \begin{array}{c} \mathsf{I} & \mathsf{O} \\ \mathsf{Si} & \mathsf{O} \\ \mathsf{O} & \mathsf{CF}_3 \end{array}$$

- **1.** Расшифруйте цепочки синтеза катализаторов **X** и **Y**. Изобразите структурные формулы соединений **A**—**F**, а также катализаторов **X** и **Y** с указанием стереохимии. (**10 баллов**).
- **2**. К каким гетероциклическим производным относится катализатор **X**? (**1 балл**)
 - а) пиперидиновым;
 - в) пирроловым;
 - д) азиридиновым;
 - ж) пиразоловым;

- б) имидазоловым:
- г) пиримидиновым;
- е) изоксазоловым;
- з) пирролидиновым.
- **3.** К каким гетероциклическим производным относится катализатор **Y**? (**1 балл**)
 - а) пиперидиновым;
 - в) пирроловым;
 - д) азиридиновым;
 - ж) пиразоловым;

- б) имидазоловым;
- г) пиримидиновым;
- е) изоксазоловым;
- з) пирролидиновым.

Принцип работы большинства органокаталитических процессов заключается в том, что катализатор сначала реагирует с реагентом, образуя ковалентные связи.

O OH
$$R^{+}$$
 R_{2} R_{1} R_{2} R_{1} R_{2} R_{3} R_{4} R_{2} R_{1} R_{2} R_{3} R_{4} R_{2} R_{4} R_{5} R_{1} R_{2} R_{4} R_{5} R_{5} R_{6} R_{1} R_{2} R_{4} R_{5} R_{5} R_{6} R_{7} R_{1} R_{2} R_{1} R_{2} R_{3} R_{4} R_{5} R_{5}

Однако ряд катализаторов не образует ковалентные связи с реагентами. Как и ферменты, их действие основано на слабых взаимодействиях с активируемым субстратом. К таким относится катализатор **Z**, схема синтеза которого представлена на схеме:

$$O$$
 — LIAIH $_4$ — G — O —

- **4.** Расшифруйте цепочку превращений. Изобразите структурные формулы соединений с **G–L**, **Z**. (**7 баллов**)
 - **5.** Какое количество хиральных центров имеется в соединении **Z**? (**1 балл**) а) 1; б) 2; в) 3; г) 4; д) 5.

Задача 11-6 (20 баллов)

Окислительно-восстановительная пара I₂/I⁻ имеет весьма много применений в аналитической химии. Наиболее известный метод – йодометрическое титрование с использованием тиосульфата натрия и крахмала как индикатора.

Навеску препарата, содержащего аскорбиновую кислоту и добавку, не реагирующую с йодом, массой 23.7 мг растворили в 30 мл воды. К 10 мл этого раствора прилили 2 мл 0,0345 М раствора йода. Полученный раствор оставили в темноте на несколько минут. После добавления пары капель крахмала раствор оттитровали тиосульфатом натрия концентрацией 0,00976 М. На титрование ушло 5,66 мл титранта.

1. Определите массовую долю аскорбиновой кислоты в навеске. (2 балла)

Вместо того, чтобы добавлять йод в реакционную смесь его можно получить электрохимически, если в раствор погрузить два инертных электрода. Для этого в растворе должны содержаться ионы I⁻. Как правило используют растворы иодида калия.

- **2.** Напишите уравнение электрохимического получения йода из Г. На каком электроде она протекает катоде или аноде? (**1 балл**)
- **3.** Какая реакция протекает на втором электроде в водном растворе? (**1 балл**)
- **4.** Рассчитайте заряд в кулонах, необходимый для генерации йода, который мог бы полностью окислить аскорбиновую кислоту в п.1? (**2 балла**)

Обнаружение следовых количеств воды – важная стадия контроля качества лекарственных препаратов.

5. Предложите объяснение почему обнаружение воды в лекарственных препаратах важно для фармацевтической промышленности. (**1 балл**)

На практике, чаще всего следовое содержание воды в лекарственном препарате определяется методом Карла-Фишера. В основе метода Карла-Фишера лежит окислительно-восстановительная реакция между водой, йодом и диоксидом серы:

$$H_2O + SO_2 + I_2 = SO_3 + 2HI$$

На практике данную реакцию осуществляют в спиртовом растворе (как правило, метанол) в присутствии основания (имидазол) таким образом, что продукты реакции вступают в дальнейшее превращение с образованием только двух ионных солей.

6. Напишите уравнение реакции, протекающей при определении воды по методу Карла-Фишера. (**2 балла**)

Эта реакция имеет первый порядок по воде, йоду и диоксиду серы. Константа скорости такой реакции равна $k_{\rm I_2}=8\cdot 10^6~{\rm n}^2\cdot {\rm моль}^2\cdot c^{-1}$. В этой реакции вместо ${\rm I_2}$ может участвовать и ${\rm I_3}^-$, однако последний реагирует гораздо медленнее ($k_{\rm I_3}^-=5\cdot 10^2~{\rm n}^2\cdot {\rm моль}^2\cdot c^{-1}$). В метаноле ${\rm I_3}^-$ весьма устойчив и концентрационная константа реакции его образования из молекулярного йода и йодид-иона численно равна $2.0\cdot 10^4$. Порядок реакции по другим реагентам при замене йода на три-иодид ион остаются прежними.

7. Получите выражение для эффективной константы скорости этой реакции в метаноле как функции концентрации иодид-ионов и рассчитайте её значение при [h] = 0,1 и 1.0 моль/л. Как концентрация иодид-ионов влияет на эффективную константу скорости этой реакции? Почему? (2 балла)

Распространены два метода, базирующихся на этой реакции — волюмометрический и кулонометрический. Вариант волюмометрического метода предполагает добавление йода по каплям в раствор, в то время как кулонометрический предполагает использование электролиза для генерации йода. Предел обнаружения воды одним из описанных методов находится между содержанием от 0,001 % до 1 %, а другим от 1 % до 100 %.

8. Какой метод позволяет определить более низкое содержание воды в образце? Предложите своё объяснение. **(1 балл)**

В современных приборах кулонометрический метод определения может быть реализован в варианте с мембраной (рисунок 1) и без. Установка с мембраной состоит из четырех электродов. Катод и анод разделены в пространстве мембраной так, что анод находится в объеме электролита, который называется анолит, а катод находится в электролите, который называется католит (1, 2, 3, 4). Кроме катода и анода в системе находится ещё один двойной электрод (5), как правило, состоящий из двух платиновых проволок, который используется для детектирования конца титрования. Установка без мембраны конструкционно устроена так же как и установка с мембраной, однако катод и анод находятся в одном электролите.

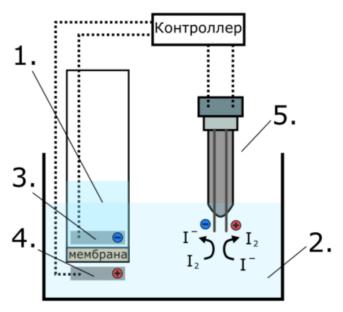
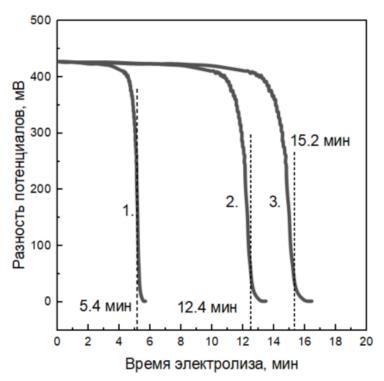


Рисунок 1. Установка для проведения кулонометрического титрования методом Карла-Фишера

- 9. На рисунке 1 цифрами 1,2 и 3, 4 обозначены соответственно (1 балла):
- а) катод и анод, анолит и католит;
- б) анод и катод, католит и анолит;
- в) катод и анод, католит и анолит;
- г) анод и катод, анолит и католит;
- д) католит и анолит, катод и анод;
- е) католит и анолит, анод и катод;
- ж) анолит и католит, катод и анод;
- з) анолит и католит, анод и катод;
- **10.** В чем назначение мембраны? Какие вещества не следует анализировать в установках без мембраны? (**1 балл**)

Пример кривых титрования, полученных при определении воды в образцах 1, 2 и 3 методом Карла-Фишера приведены ниже.



11. Определите содержание воды в каждом образце, если начальная масса каждого образца была: m_1 = 12 мг, m_2 = 13 мг, m_3 = 5.0 мг. Ток, используемый для генерации йода, равнялся 5 мкА. Выход йода по току 92%. (**2 балла**)

Как уже было сказано выше, для определения конечной точки титрования используется двойной платиновый электрод (рисунок 1, обозначение 5), который состоит из двух платиновых проволок, находящихся друг от друга на расстоянии порядка 5 мм.

12. Напишите уравнения Нернста для платинового электрода, который находится в растворе а) KI/I_2 и б) KI_3/I_2 . (**1 балл**)

Стандартный окислительно восстановительный потенциал для пары I_2/I^- в воде равен $E_{I_2/I^-}^o = 0.535$ В, а для пары I_3^-/I^- в воде равен $E_{I_2/I^-}^o = 0.536$ В.

13. Рассчитайте константу реакции образования I_3^- в воде при $T = 298 \ K$ из предложенных электрохимических данных. (**2 балла**)

Между двумя платиновыми проволоками электрода (5) в ходе электролиза из внешнего источника тока постоянно поддерживается ток порядка 5 мкА. Определяемая прибором разность потенциалов (вертикальная ось, рисунок 2) определяется между этими двумя платиновыми проволоками.

14. Предложите своё объяснение почему в начале титрования разность потенциалов между двумя одинаковыми электродами не равна 0? Чему она равна в конце титрования? Почему? (**1 балл**)