



	$[\text{PdCl}_6]^{2-}$	$[\text{PdCl}_4]^{2-}$	$\text{Pd}^{2+}_{(p-p)}$	$\text{Cl}^-_{(p-p)}$	Pd	$\text{Cl}_2$
$\Delta_f H^0_{298}$ , кДж/моль	?	-501.5	162.9	-167.2	0	0
$S^0_{298}$ , Дж/(моль·К)	224.9	290.5	-101.1	56.5	37.7	222.9

**Решение.** а)  $E^0(\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}) = (1.09 \cdot 4 - 1.263 \cdot 2) / 2 = 0.917\text{В}$  (1 балл).

$E^0([\text{PdCl}_4]^{2-}/\text{Pd}) = E^0(\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}) - 0.059 / 2 \cdot \lg(\beta_4([\text{PdCl}_4]^{2-})) = 0.623\text{В}$  (2 балла).

б)  $2[\text{PdCl}_4]^{2-} = [\text{PdCl}_6]^{2-} + \text{Pd} + 2\text{Cl}^-$  (1 балл),

$E^0_r = E^0([\text{PdCl}_4]^{2-}/\text{Pd}) - E^0([\text{PdCl}_6]^{2-}/[\text{PdCl}_4]^{2-}) = 0.623 - 1.29 = -0.667\text{В}$ ,

$\Delta_r G^0 = -2 \cdot F \cdot E^0_r = 128.731 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} > 0$ , реакция не идет, следовательно ион  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  устойчив к диспропорционированию (2 балла).

в) Для расчета неизвестной величины воспользуемся реакцией из п. б).

$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0$ ,

$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0([\text{PdCl}_6]^{2-}) - 2 \cdot 167.2 + 2 \cdot 501.5 = \Delta_f H^0([\text{PdCl}_6]^{2-}) + 668.6$ ,

$\Delta_r S^0 = 224.9 + 37.7 + 2 \cdot 56.5 - 2 \cdot 290.5 = -205.4 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ,

$\Delta_f H^0([\text{PdCl}_6]^{2-}) + 668.6 = 128.731 - 205.4 \cdot 10^{-3} \cdot 298 = 67.5218 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,

тогда  $\Delta_f H^0([\text{PdCl}_6]^{2-}) = -601.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  (4 балла).

Ответ: 0.623В, ион устойчив,  $-601.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

**4.** Первые шесть пиков на рентгенограмме галогенида щелочного металла, полученной с помощью медного рентгеновского излучения ( $\text{Cu K}\alpha_1$ ,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), отвечают следующим значениям  $2\theta$  (в градусах): 21.77, 25.21, 35.89, 42.40, 44.37 и 51.60.

а) Проиндицируйте эти линии (определите  $hkl$ ) и рассчитайте параметры элементарной ячейки.

б) Установите состав галогенида, если известно, что его плотность равна  $3.126 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ .

Примечание. Несистематических погасаний на рентгенограмме нет.

(20 баллов)

**Решение.** а) Для начала воспользуемся уравнение Брэгга-Вульфа ( $2d \sin \theta = n\lambda$ ) и пересчитаем значения углов рефлексов в межплоскостные расстояния.

$2\theta$	$d, \text{ \AA}$
21,77	4,08
25,21	3,53
35,89	2,50
42,40	2,13
44,37	2,04
51,60	1,77

(6 баллов)

Первый рефлекс на рентгенограмме будет соответствовать самому большому межплоскостному расстоянию, который либо равен параметру ЭЯ, либо отличается от него. Если неизвестный галогенид щелочного металла имеет структуру хлорида цезия, то есть примитивную решетку, тогда нет систематических погасаний, плоскости имеют следующую последовательность индексов Миллера: 100, 110, 111, 200, 210, 211. Воспользуемся формулой для расчета параметров кубической элементарной ячейки (см. ниже) и рассчитаем параметр  $a$  в таком случае.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

$2\theta$	$d, \text{Å}$	$hkl$	$a, \text{Å}$
21,77	4,08	100	4,08
25,21	3,53	110	4,99
35,89	2,50	111	4,33
42,40	2,13	200	4,26
44,37	2,04	210	4,56
51,60	1,77	211	4,34

Видно, что полученные значения параметра  $a$  расходятся. Тогда предположим, что решетка неизвестного галогенида гранцентрированная, плоскости имеют следующую последовательность индексов Миллера вследствие систематических погасаний: 111, 200, 220, 311, 222, 400.

(Возможно и альтернативное решение в виде нахождения отношения суммы  $h^2+k^2+l^2$  для каждого пика к первому пику, в предположении для него различных  $hkl$  (100, 110, 111 и т.д.) до получения целых отношений, которое реализуется для 111)

Тогда расчет параметра  $a$  даёт следующие результаты.

$2\theta$	$d, \text{Å}$	$hkl$	$a, \text{Å}$
21,77	4,08	111	7,07
25,21	3,53	200	7,06
35,89	2,50	220	7,07
42,40	2,13	311	7,06
44,37	2,04	222	7,07
51,60	1,77	400	7,08

В этом случае получили сходящиеся данные, среднее значение параметра составляет  $a = 7.068 \text{ Å}$ .

(индицирование 6 баллов, расчет усредненного параметра 3 балла, за расчет параметра не по всем пикам, а только по одному штраф 2 балла)

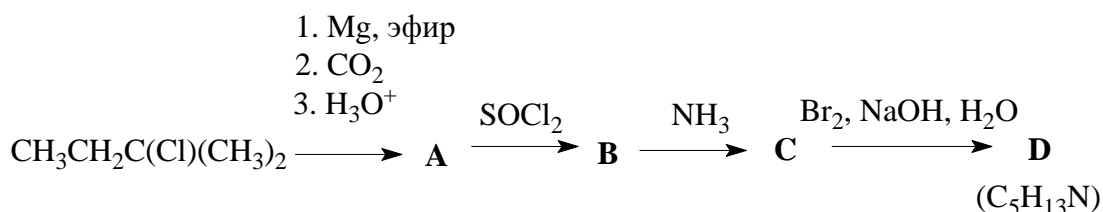
б) Плотность вещества связана с рентгеновскими данными следующей формулой:

$$d = \frac{Z \cdot M}{a^3 \cdot N_A}$$

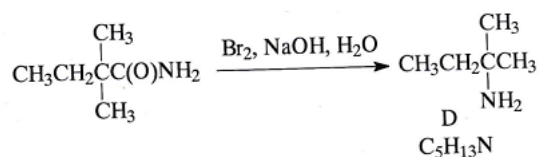
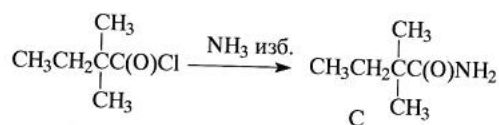
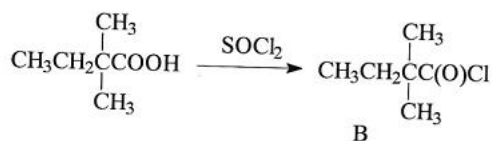
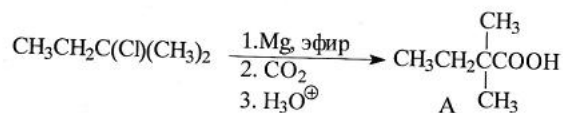
В структурном типе NaCl число формульных единиц составляет  $Z = 4$ , тогда найдем молярную массу неизвестного галогенида щелочного металла:  $M = 166 \text{ г/моль}$  (3 балла). Нетрудным перебором находим, что неизвестное вещество – иодид калия KI (2 балла, за RbBr штраф 1 балл).

Ответ: KI.

5. Какое строение имеют соединения А-Д, являющиеся основными продуктами следующих превращений?



Запишите уравнения всех протекающих процессов. (10 баллов)  
**Решение.**



(первая реакция 4 балла, остальные по 2 балла)

6. При прокаливании белого кристаллического вещества **A** со свинцом образуется хорошо растворимая в воде соль **B**, раствор которой в воде имеет щелочную реакцию. При взаимодействии раствора **B** с подкисленным раствором KI образуется бесцветный газ **C**, который в присутствии катализатора при нагревании реагирует с хлором с образованием (после охлаждения) красно-коричневой жидкости **D** ( $T_{\text{кип.}} \approx -5^\circ\text{C}$ ).

При пропускании газа **C** через раствор сульфата железа(+2) раствор приобретает темно-коричневый цвет.

При осторожном нагревании соли **A** с концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> выделяется жидкость **E**, реагирующая с SO<sub>2</sub> с образованием белого кристаллического вещества **F**. **F** реагирует с твердым NaCl с образованием соединения **D**, которое легко гидролизуеться.

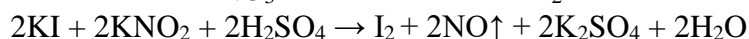
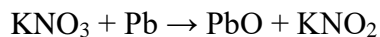
а) Определите вещества **A – F** и напишите уравнения упомянутых реакций (7 реакций).

б) Напишите реакции взаимодействия веществ **D** и **F** с избытком воды.

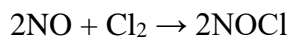
в) Предложите способ синтеза **D** напрямую из вещества **B** в одну стадию.

(15 баллов)

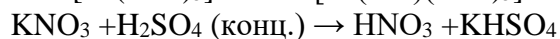
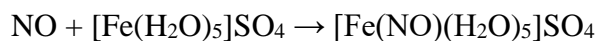
**Решение.** а) **A** — KNO<sub>3</sub>, **B** — KNO<sub>2</sub>.



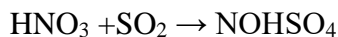
**C** — NO.



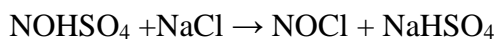
**D** — NOCl.



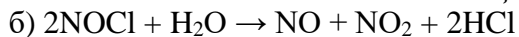
**E** —  $\text{HNO}_3$ .



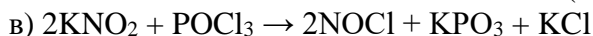
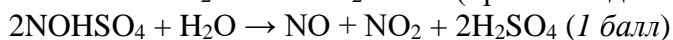
**F** —  $\text{NOHSO}_4$ .



(по 1.5 балла за реакцию, всего 10.5 баллов; верно определенные вещества без реакций не оцениваются)

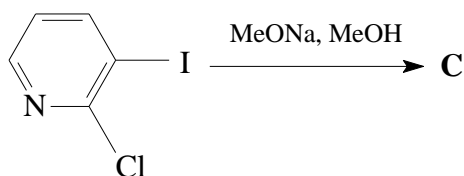
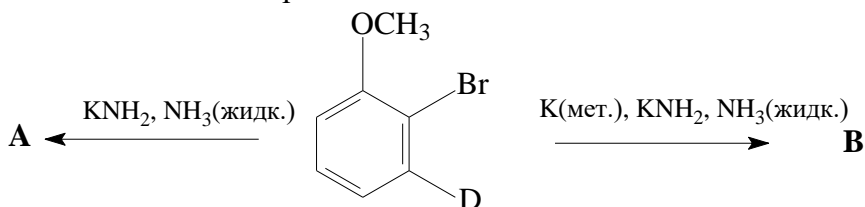


или  $\text{NOCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{HCl}$  (при охлаждении) (1 балл)



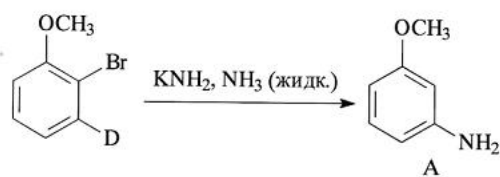
(реакция протекает при нагревании,  $\text{NOCl}$  отгоняют и конденсируют в охлаждающей смеси).  
(2 балла за реакцию, 0.5 балла за условия)

7. Приведите строение соединений **A** – **C**, образующихся в результате следующих превращений, назовите механизмы реакций.



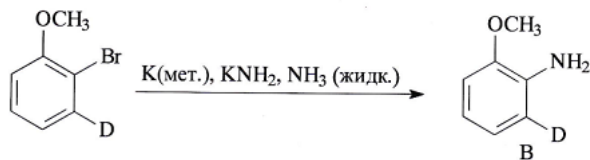
(15 баллов)

**Решение.** Ариновый механизм (1 балл):



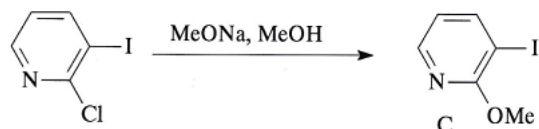
(4 балла)

Радикальный механизм (1 балл):



(4 балла)

Механизм присоединения-отщепления (1 балл):

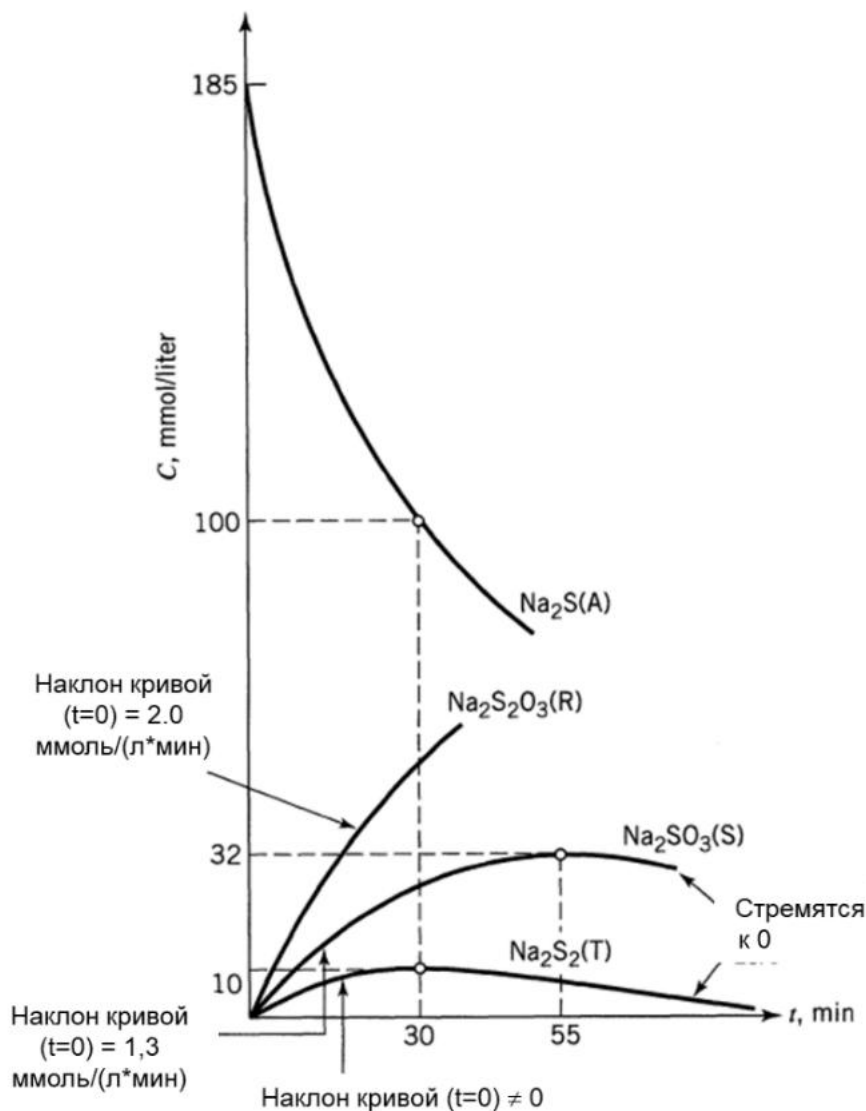


(4 балла)

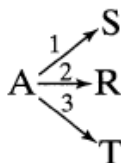
8. В лаборатории изучали окисление сульфида натрия  $\text{Na}_2\text{S}$  (A) в тиосульфат натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (R) в реакторе периодического действия. Установлено, что все протекающие реакции имеют первый порядок. На основе представленных на рисунке ниже экспериментальных кинетических кривых

а) предложите кинетическую схему этой реакции;

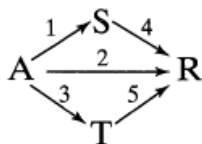
б) рассчитайте значения констант скорости каждой стадии предложенного Вами механизма. **(20 баллов)**



**Решение.** а) Так как в начальный момент времени присутствуют все продукты, то они образуются на первых стадиях (первичные продукты):



Далее видно, что концентрации S и T проходят через максимум, значит, можно предположить схему:



(5 баллов)

б) Расчет констант скоростей первичных стадий (1, 2, 3):

Определим эффективную константу скорости разложения вещества **A**  $k_{123}$ . Начальную концентрацию вещества **A** обозначим  $[A]_0$ , по условию, все реакции имеют первый порядок:

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = (k_1 + k_2 + k_3)t = k_{123}t$$

$$k_{123} = \frac{\ln \frac{[A]_0}{[A]}}{t} = \frac{\ln \frac{185}{100}}{30} = 0.0205 \text{ мин}^{-1}$$

Зная  $r_{0,S}$  (начальную скорость образования **S**) и  $[A]_0$ , находим  $k_1$ :

$$r_{0,S} = k_1[A]_0$$

$$k_1 = \frac{r_{0,S}}{[A]_0} = \frac{1.3}{185} = 0.007 \text{ мин}^{-1}.$$

Аналогичным образом находим  $k_2$ :

$$r_{0,R} = k_2[A]_0$$

$$k_2 = \frac{r_{0,R}}{[A]_0} = \frac{2.0}{185} = 0.0108 \text{ мин}^{-1}.$$

Константу скорости  $k_3$  найдем с помощью значения эффективной константы  $k_{123}$ :

$$k_3 = k_{123} - k_1 - k_2 = 0.0205 - 0.007 - 0.0108 = 0.0027 \text{ мин}^{-1}.$$

(по 3 балла за каждую из трех констант)

Расчет констант скоростей стадий превращения интермедиатов **S** и **T** в продукт **R** (стадии 4 и 5).

$$\frac{dS}{dt} = k_1[A] - k_4[S] = 0 \text{ при } t = t_{max} \text{ для } [S]$$

$$k_1[A] = k_4[S]_{max}, \text{ тогда } [S]_{max} = \frac{k_1}{k_4}[A] = \frac{k_1}{k_4}[A]_0 e^{-k_{123}t_{max}(S)}$$

$$k_4 = \frac{k_1[A]_0 e^{-k_{123}t_{max}(S)}}{[S]_{max}} = \frac{0.007 \cdot 185 \cdot e^{-0.0205 \cdot 55}}{32} = 0.0131 \text{ мин}^{-1} \quad (3 \text{ балла})$$

Здесь  $t_{max}$  – время достижения максимальной концентрации **S**. Аналогичным образом находим  $k_5$ .

$$k_5 = \frac{k_3[A]_0 e^{-k_{123}t_{max}(R)}}{[R]_{max}} = \frac{0.0027 \cdot 185 \cdot e^{-0.0205 \cdot 30}}{10} = 0.027 \text{ мин}^{-1} \quad (3 \text{ балла})$$

Ответы:  $k_1 = 0.007 \text{ мин}^{-1}$ ,  $k_2 = 0.0108 \text{ мин}^{-1}$ ,  $k_3 = 0.0027 \text{ мин}^{-1}$ ,  $k_4 = 0.0131 \text{ мин}^{-1}$ ,  $k_5 = 0.027 \text{ мин}^{-1}$ .