

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

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:	$F = 96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nF \Delta E^\circ_{\text{ячейки}}$, где $\Delta E^\circ_{\text{ячейки}}$ — э.д.с. элемента	
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:	$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon c l$

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 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 58.89	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 -

Фамилия: _____

Код: BLR-_____

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 раствора.

С помощью рН-метра измерили молярную концентрацию ионов водорода в растворе. Оказалось, что она совпадает со значением, указанным 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) Возможно ли, что в сосуде находится 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», укажите рН раствора

рН:

Фамилия: _____

Код: BLR-

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), покажите ваши расчеты.

Расчеты:

pH:

Фамилия: _____

Код: BLR-

d) Может ли в сосуде находиться раствор ЭДТА (этилендиаминтетрауксусной кислоты)?

Поставьте галочку в нужной клетке.

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

Да

Нет

Если вы ответили «Да», рассчитайте аналитическую молярную концентрацию ЭДТА, $C_{ЭДТА}$. При решении задачи можете использовать разумные упрощающие приближения.

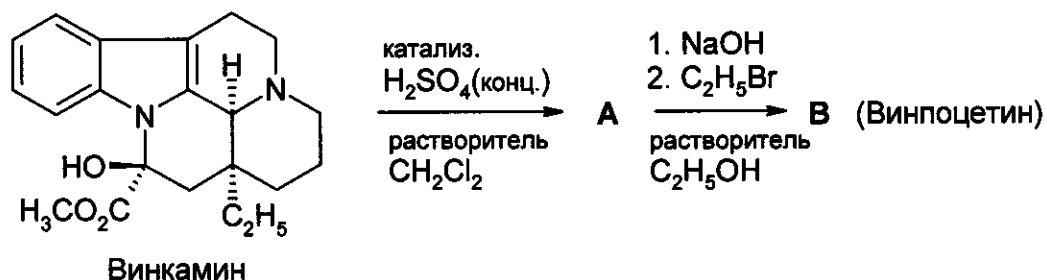
$C_{ЭДТА}$: _____

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.

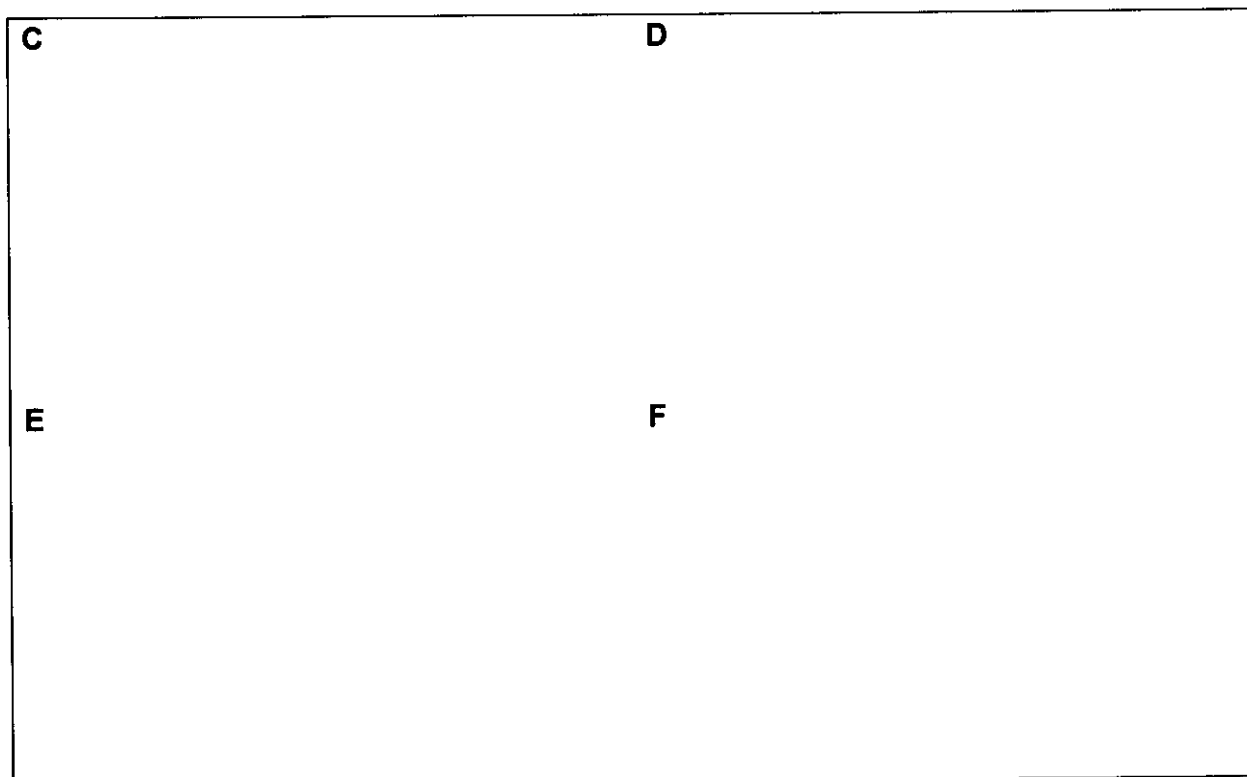
Фамилия: _____

Код: BLR-

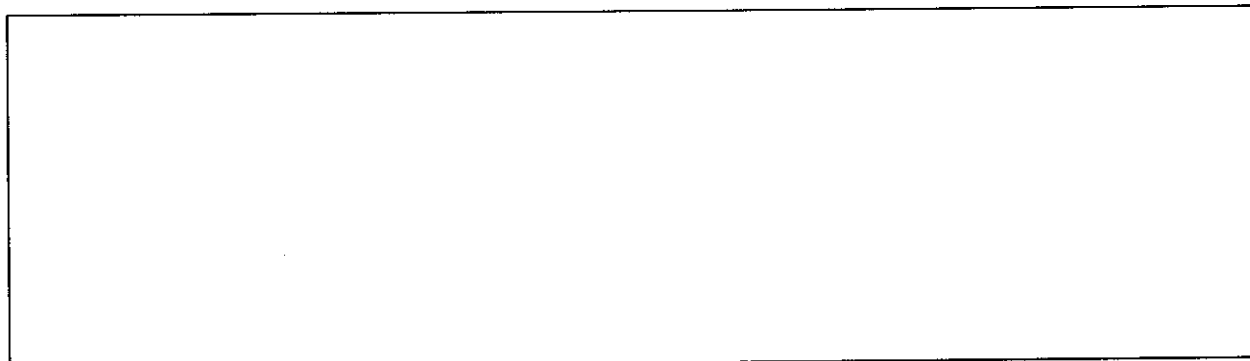
Учтите, что:

- 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.

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



c) 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.

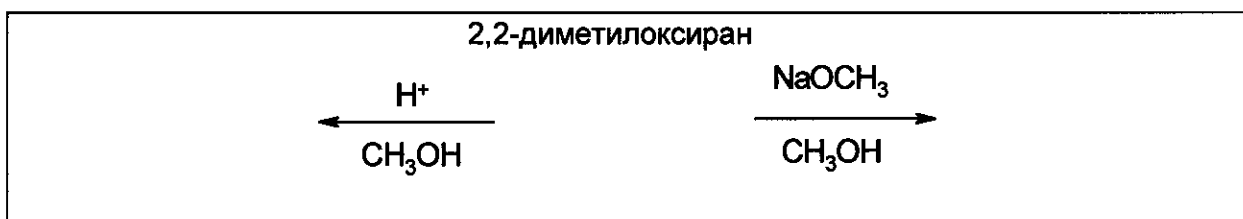
Важно. При выполнении задания будьте внимательны и везде указывайте стереохимию.

Для обозначения химических связей при описании стереохимии соединений используйте только символы   .

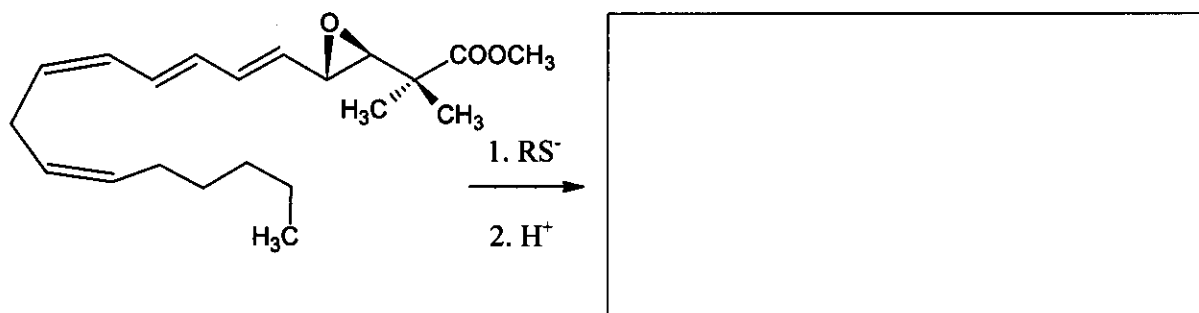
а) Приведите структуру 2,2-диметилоксирана (1,2-эпокси-2-метилпропана), а также основных продуктов его реакции с метанолом при пониженной температуре при использовании в качестве катализатора:

(i) серной кислоты;

(ii) NaOCH₃.

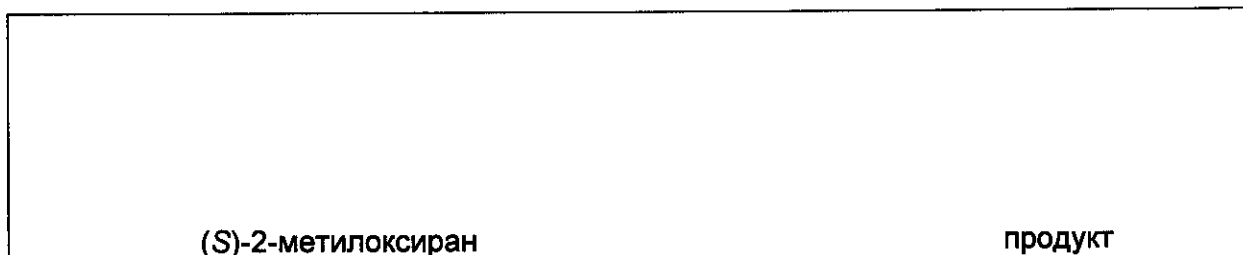


б) Приведите структуру основного продукта, который образуется в реакции раскрытия эпиксидного цикла нижеприведенного соединения при его взаимодействии с тиолат-анионом (RS⁻) и последующем подкислении.



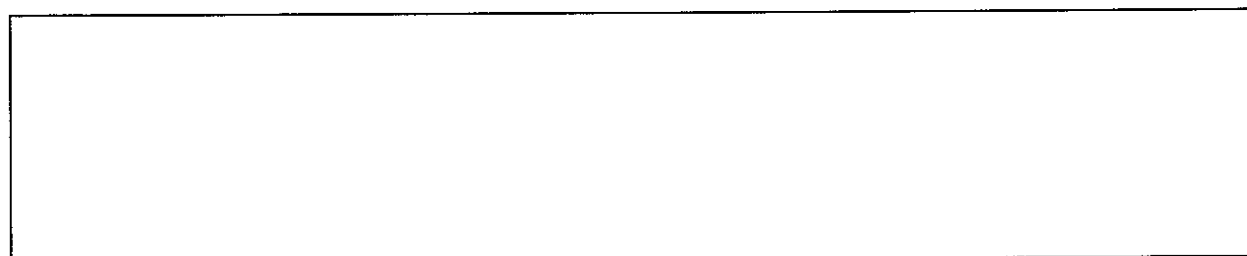
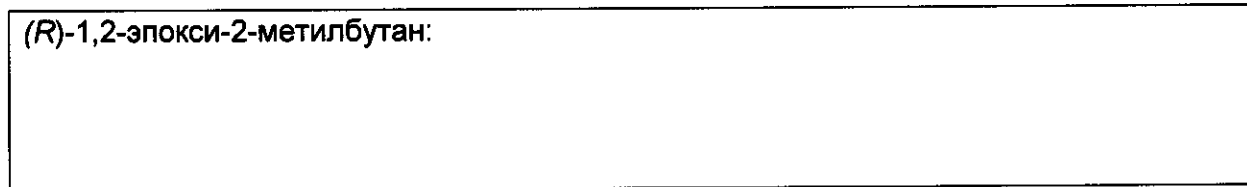
Различные пористые алюмосиликаты кислой природы также могут выступать катализаторами превращений алкилоксиранов. В этом случае, помимо раскрытия цикла, основным направлением реакции является образование производных 1,4-диоксана. (Диоксан представляет собой шестичленный насыщенный гетероцикл с двумя атомами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

- с) Нарисуйте структуру (S)-2-метилоксирана ((S)-1,2-эпоксипропана) и структуру(ы) наиболее вероятного производного 1,4-диоксана, если реакция катализируется алюмосиликатами.

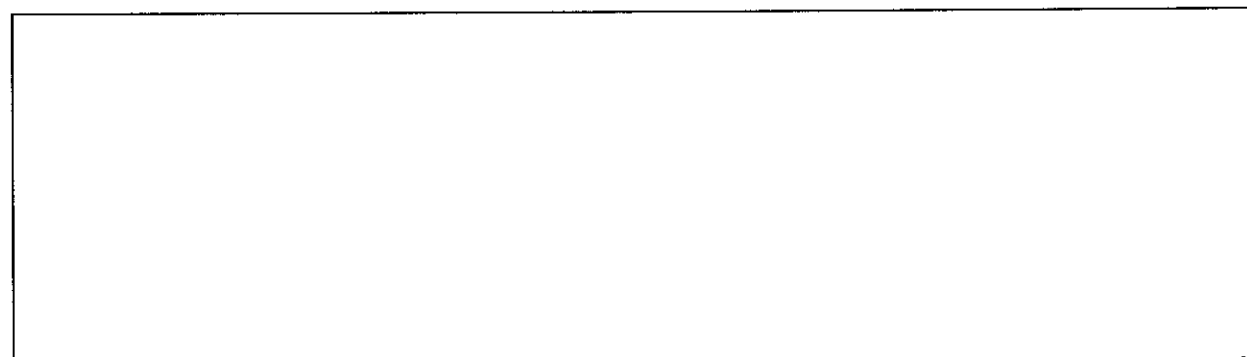


- d) Нарисуйте структуру (R)-1,2-эпокси-2-метилбутана ((R)-2-этил-2-метилоксирана) и структуру(ы) замещенных 1,4-диоксана(ов), образующихся из него в реакции, катализируемой алюмосиликатами.

(R)-1,2-эпокси-2-метилбутан:



- e) Нарисуйте 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, $\text{pH} \approx 8.5-9$), прибавить водный раствор, содержащий 11.52 г **B** (имеющий слабокислую среду, $\text{pH} \approx 4.5-5$), 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 иного 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** путем прокалывания 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: BLR-

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

Уравнения реакций:

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 сильно охлажденную воду выделяется хлопьевидный зеленоватый осадок. Похожие осадки образуются и для других газов, таких как метан или инертные газы. Полагают, что вещества такого типа (например, гидраты метана), широко распространены в природе.

Все эти вещества имеют похожее 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 состоит из 20 молекул воды. Элементарная ячейка клатрата является объемно-центрированной кубической, структурными элементами в которой являются додекаэдры, которые можно считать сферами. На каждой грани элементарной ячейки клатрата находится дополнительно 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 (пустоты А) и между ними (пустоты В). Пустоты типа А меньше по размерам. Пустот типа В – 6 штук в каждой элементарной ячейке.

a) Какое число пустот типа А приходится на каждую элементарную ячейку?

b) Какое число 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) В интервале температур от 0 до 10 °С гидрат метана имеет состав, описанный в пункте c). Рассчитайте плотность этого клатрата.

Расчеты:

Фамилия: _____

Код: BLR-

Плотность :

- е) Плотность гидрата хлора равна 1.26 г/см^3 . Рассчитайте отношение числа молекул воды к числу молекул "гостя" в этом гидрате.

Расчет:

Отношение числа молекул воды к числу молекул "гостя":

На основании проведенных расчетов определите, какие пустоты заполнены молекулами хлора 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 °C. 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.

a) 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 .

b) Напишите уравнение реакции, протекающей при добавлении Na_2CO_3 .

При испарении некоторого количества воды из полученного раствора образуются кристаллы дитионата натрия. Полученные кристаллы хорошо растворяются в воде и не дают осадка с раствором $BaCl_2$. При нагревании кристаллов и выдерживании их при $130\text{ }^\circ\text{C}$ потеря массы составляет 14.88%. Оставшийся белый порошок растворяется в воде и не дает 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 и дает осадок с раствором $BaCl_2$.

c) Определите состав полученных кристаллов и напишите уравнения двух процессов, которые протекают при нагревании.

Формула кристаллов:

Уравнение реакции ($130\text{ }^\circ\text{C}$):

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

Фамилия: _____

Код: BLR-

Хотя дитионат-ион – довольно хороший восстановитель с точки зрения термодинамики, он не окисляется в водном растворе при комнатной температуре. Однако при 75 °С он может быть окислен 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 этой 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 (ммоль 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: BLR-

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 для 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 $2.54 \cdot 10^{-5}$ ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Было проведено исследование поведения подкисленного раствора дитионата натрия в отсутствие окислителей. При УФ-спектрофотометрическом изучении этого процесса наблюдалось медленное появление новой полосы поглощения вблизи 275 нм. Также было установлено, что одним из продуктов реакции является гидросульфат-ион, который не поглощает свет с длиной волны больше 200 нм.

- f) Приведите формулу частицы, которой соответствует появляющаяся полоса поглощения. Напишите уравнение реакции, протекающей в подкисленном растворе дитионата в отсутствие окислителей.

Формула частицы:

Уравнение реакции:

Для наблюдения поглощения при 275 нм был проведен кинетический эксперимент при температуре 75 °С с начальными концентрациями: $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0022$ моль/л, $[\text{HClO}_4] = 0.70$ моль/л. Полученная кинетическая кривая соответствовала псевдо-первому порядку с периодом полупревращения 10 часов 45 минут.

- g) Рассчитайте истинную константу скорости реакции.

Расчет:

Константа скорости k :

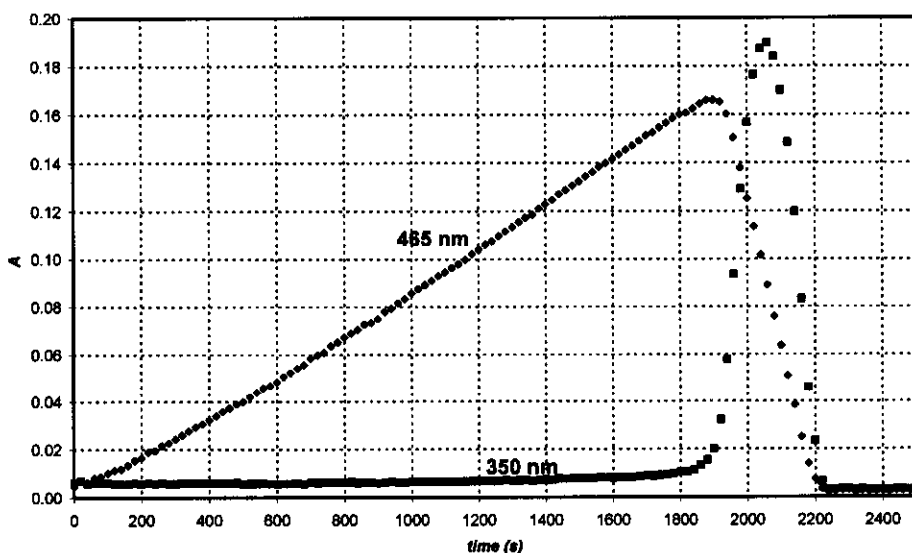
Напишите уравнение лимитирующей стадии реакций, протекающих в присутствии окислителей.

Уравнение лимитирующей стадии:

Фамилия: _____

Код: BLR-

При окислении дитионат-иона ионом H_4IO_6^- при 75°C были получены две кинетические кривые при разных длинах волн, изображенные на рисунке. Начальные концентрации составляли: $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5.3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0519$ моль/л, $[\text{HClO}_4] = 0.728$ 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, и 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: BLR-

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 в реакционной кварцевой колбе образуются пузырьки газа. В отсутствие облучения пузырьки не появлялись.

Для экспериментов 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

- a) Приведите формулу для расчета молярной концентрации хлорид-ионов в неизвестном растворе по величине электродного потенциала (E) хлорид-селективного электрода.

[Cl⁻] =

Далее Z определила при 295 нм молярный коэффициент поглощения для Ce^{3+} ($\epsilon = 35.2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$), а также, на всякий случай, для Ce^{4+} ($\epsilon = 3967 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$).

- b) 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⁺] =

Для последующих экспериментов Z поместила в кварцевую колбу раствор, содержащий 0.0100 моль/л CeCl_3 и 0.1050 моль/л HCl , вставила в раствор хлорид-селективный электрод и начала облучение светом 295 нм. Периодически она отбирала пробы из колбы для спектрофотометрических измерений в той же кювете (длина оптического пути равна 1.000 см). HCl не поглощает при 295 нм.

- c) Рассчитайте значения оптической плотности и потенциала хлорид-селективного электрода в начале эксперимента.

$A_{295 \text{ нм}}$ =

E =

Фамилия: _____

Код: BLR-

В очередном эксперименте Z пропустила выделившийся газ через нейтральный раствор метилоранжа (кисотно-основный и редокс-индикатор). Ни цвет этого раствора, ни интенсивность его окраски не изменились при пропускании газа через раствор в течение суток.

- d) По результатам этого эксперимента можно исключить образование при облучении подкисленного раствора CeCl_3 некоторых газов, в состав которых входят химические элементы этого раствора. Приведите две формулы таких газов, которые не могли образоваться в эксперименте.

Далее Z измерила зависимости оптической плотности и электродного потенциала от времени. Погрешность спектрофотометра составляет ± 0.002 , электродный потенциал измеряется с точностью ± 0.3 мВ. 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^+ .

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

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

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

На следующий день Z для облучения использовала источник монохроматического света (254 нм) с мощностью 0.0500 Вт. Она облучила кварцевый фотореактор с длиной оптического пути 5 см, заполненный тем же самым подкисленным раствором CeCl_3 , который она изучала раньше. Молярный коэффициент поглощения Ce^{3+} при 254 нм равен $\epsilon = 2400 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

- f) Какая доля света (в процентах) поглотилась раствором в фотореакторе?

Следующий эксперимент проводился в установке, включающей фотореактор, осушитель и сосуд для газов объемом 68 см^3 . Газы, образующиеся при облучении в фотореакторе, проходили через осушитель для удаления следов водяных паров, а за-

Фамилия: _____

Код: BLR-

тем собирались в закрытом сосуде. Сосуд связан с прецизионным манометром и поджигающим устройством. Z сперва заполнила сосуд сухим аргоном до достижения давления 102165 Па, а затем начала облучение фотореактора. Через 18.00 часов давление в сосуде достигло 114075 Па. Температура в сосуде равна 22.0 °С.

- g) Рассчитайте количество газа, образовавшегося при облучении и собранного в сосуде.

Расчет:

$n_{\text{газ}}$:

Затем Z выключила источник света и включила поджигающее устройство. Когда сосуд охладился до исходной температуры 22.0 °С, 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.

Формула(ы) газа(ов):

Уравнение реакции:

- h) Каким будет конечное давление в сосуде после поджигания и охлаждения, если повторить эксперимент с фотореактором, но время облучения раствора увеличить до 24 часов?

$p =$

Фамилия: _____

Код: BLR-

- i) Рассчитайте квантовый выход реакции, протекающей при облучении подкисленного раствора Ce(III) .

Расчет:

Квантовый выход:

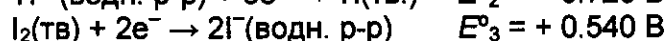
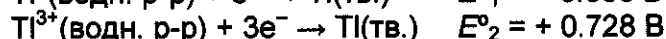
Задание 9

6 баллов

Вопрос	9a	9b	9c	9d	Задание 9
Очки	12	21	15	9	57

В соединениях таллий проявляет две разных степени окисления: Tl^+ и Tl^{3+} .
 В водных растворах иодид-ионы могут взаимодействовать с иодом, образуя трииодид-ионы I_3^- .

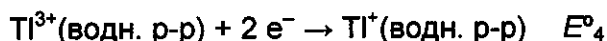
Ниже приведены стандартные окислительно-восстановительные потенциалы для некоторых полуреакций:



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

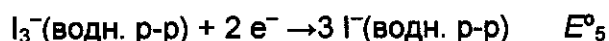
При решении этой задачи везде используйте $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

а) Вычислите 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).

Среди возможных эмпирических формул есть одна, которая отражает состав двух разных веществ (изомеров). Приведите её.

Фамилия: _____

Код: BLR-

Используя стандартные окислительно-восстановительные потенциалы, определите, какой из двух вышеупомянутых изомеров более устойчив при стандартных условиях. Кратко поясните. Напишите уравнение реакции изомеризации второго изомера иодида таллия.

Более устойчивый изомер:

Уравнение реакции изомеризации:

Положение равновесия изомеризации можно сместить с помощью комплексообразования. Общая константа образования комплекса $Tl^{3+} + 4I^- \rightarrow TlI_4^-$ 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 реакция:

Расчет:

K_2 :

Фамилия: _____

Код: BLR-

Если к раствору более устойчивого изомера прибавить сильное основание, то наблюдается образование чёрного осадка. Если удалить всю воду из состава 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: