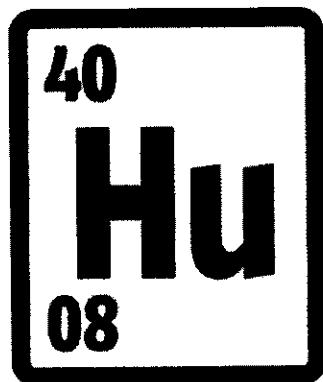


Фамилия: \_\_\_\_\_

Код: RUS-\_\_\_\_\_



40-я Международная  
химическая олимпиада

# Теоретический тур

**17 июля 2008 г.**  
**Будапешт, Венгрия**

Фамилия: \_\_\_\_\_

Код: RUS-\_\_\_\_\_

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

Фамилия: \_\_\_\_\_

Код: RUS-\_\_\_\_\_

# Константы и формулы

Постоянная  
Авогадро:

$$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

Уравнение  
идеального газа:

$$pV = nRT$$

Универсальная  
газовая посто-  
янная:

$$R = 8.314 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$$

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 Цель-  
сия:

$$273.15 \text{ К}$$

Закон Бугера-  
Ламберта-Бэра:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon c l$$

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 1 H 1.008	2 4 He 4.003											13 5 B 10.81	14 6 C 12.01	15 7 N 14.01	16 8 O 16.00	17 9 F 19.00	18 10 Ne 20.18		
3 3 Li 6.94	4 4 Be 9.01											13 13 Al 26.98	14 14 Si 28.09	15 15 P 30.97	16 16 S 32.06	17 17 Cl 35.45	18 18 Ar 39.95		
11 11 Na 22.99	12 12 Mg 24.30	3 19 K 39.10	4 20 Ca 40.08	5 21 Sc 44.96	6 22 Ti 47.87	7 23 V 50.94	8 24 Cr 52.00	9 25 Mn 54.94	10 26 Fe 55.85	11 27 Co 58.93	12 28 Ni 58.69	13 29 Cu 63.55	14 30 Zn 65.38	15 31 Ga 69.72	16 32 Ge 72.64	17 33 As 74.92	18 34 Se 78.96	19 35 Br 79.90	20 36 Kr 83.80
37 37 Rb 85.47	38 38 Sr 87.62	39 39 Y 88.91	40 40 Zr 91.22	41 41 Nb 92.91	42 42 Mo 95.96	43 43 Tc -	44 44 Ru 101.07	45 45 Rh 102.91	46 46 Pd 106.42	47 47 Ag 107.87	48 48 Cd 112.41	49 49 In 114.82	50 50 Sn 118.71	51 51 Sb 121.76	52 52 Te 127.60	53 53 I 126.90	54 54 Xe 131.29		
55 55 Cs 132.91	56 56 Ba 137.33	57-71 57-71 -	72 72 Hf 178.49	73 73 Ta 180.95	74 74 W 183.84	75 75 Re 186.21	76 76 Os 190.23	77 77 Ir 192.22	78 78 Pt 195.08	79 79 Au 196.97	80 80 Hg 200.59	81 81 Tl 204.38	82 82 Pb 207.2	83 83 Bi 208.98	84 84 Po -	85 85 At -	86 86 Rn -		
87 87 Fr -	88 88 Ra -	89-103 89-103 -	104 104 Rf -	105 105 Db -	106 106 Sg -	107 107 Bh -	108 108 Hs -	109 109 Mt -	110 110 Ds -	111 111 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: RUS-\_\_\_\_\_

# 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 кислоты.

С помощью рН-метра измерили молярную концентрацию ионов водорода в растворе. Оказалось, что она совпадает с концентрацией кислоты, указанной на этикетке.

- а) **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.

--	--	--	--

- б) **Может ли** в сосуде находиться 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», рассчитайте рН раствора.

рН:
-----

Фамилия: \_\_\_\_\_

Код: RUS-\_\_\_\_\_

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), приведите ваши расчеты.

Расчеты:

pH:

Фамилия: \_\_\_\_\_

Код: RUS- \_\_\_\_\_

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

Поставьте галочку в нужной клетке.

Да

Нет

Для справки: 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.

Расчеты:

$c_{\text{ЭДТА}}$ :

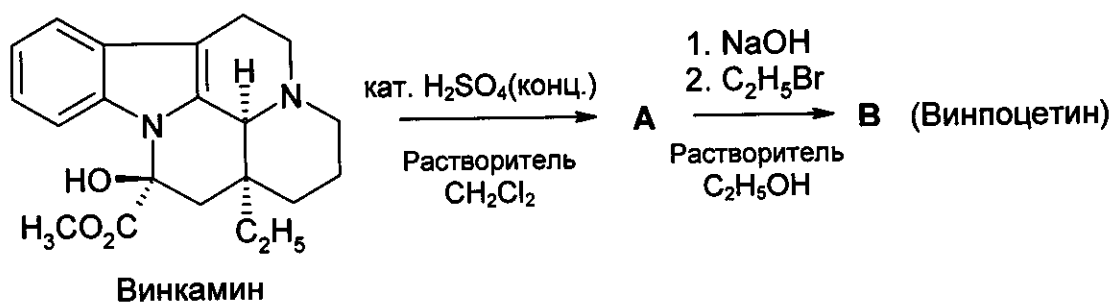


### Задание 3

6 баллов

Вопрос	3а	3б	3с	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.



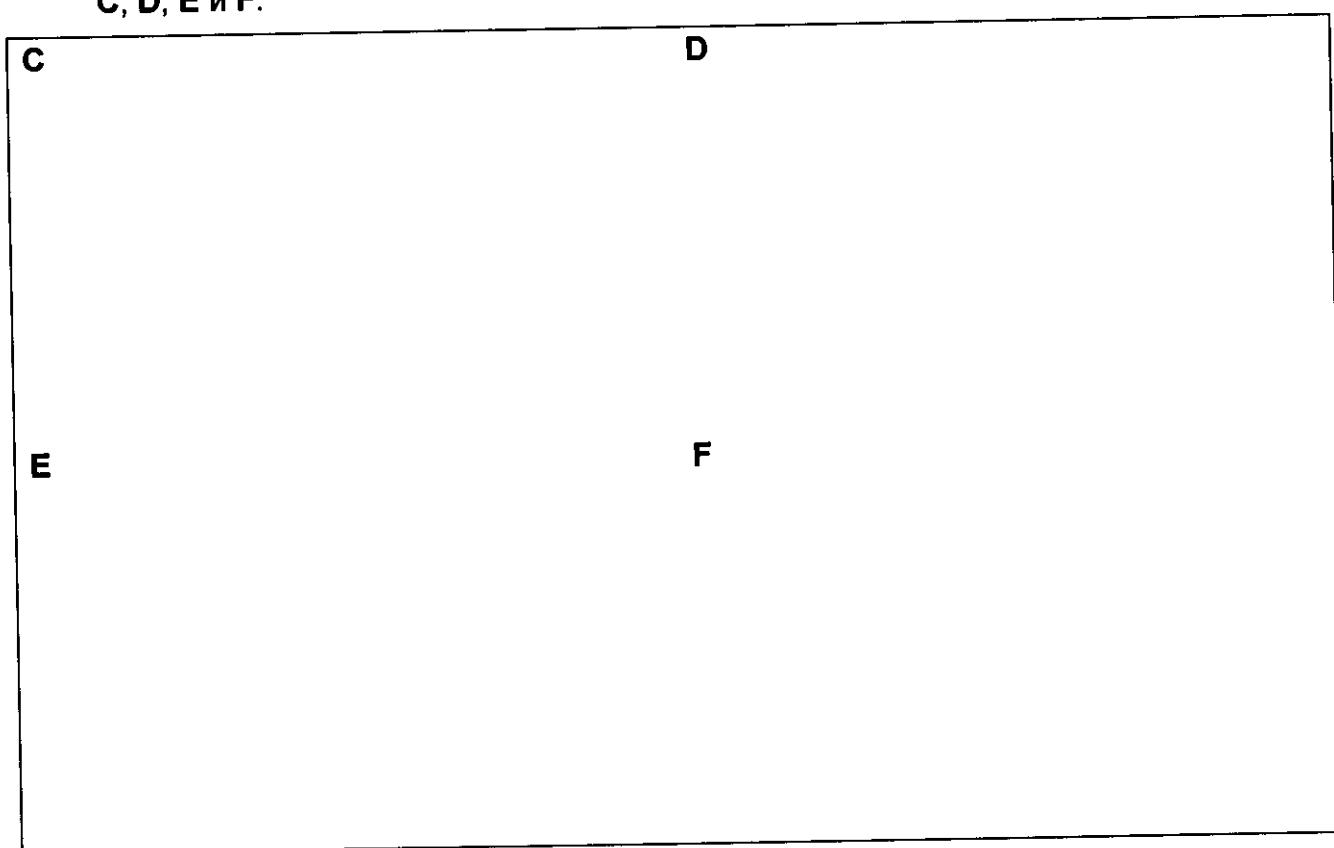
Фамилия: \_\_\_\_\_

Код: RUS-\_\_\_\_\_

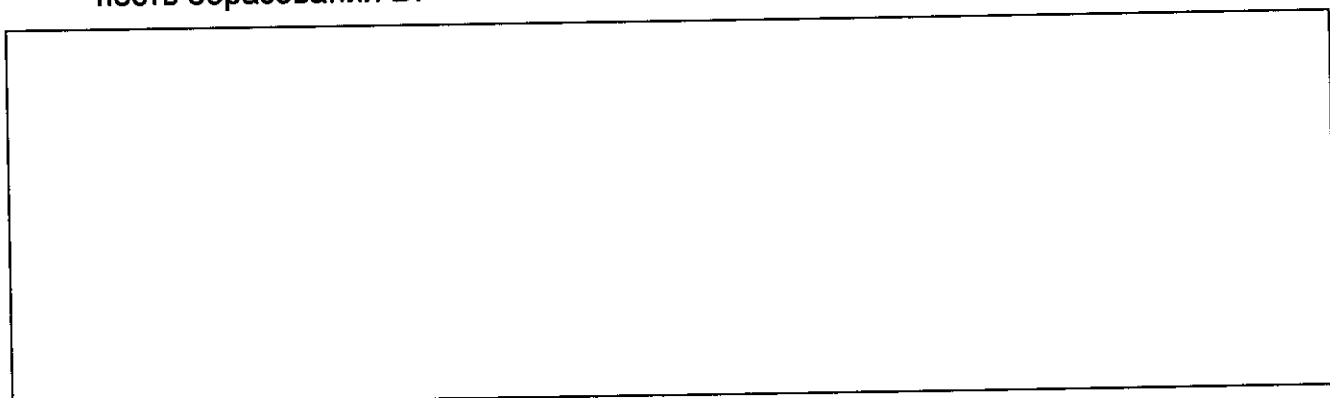
Учтите, что:

- 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.

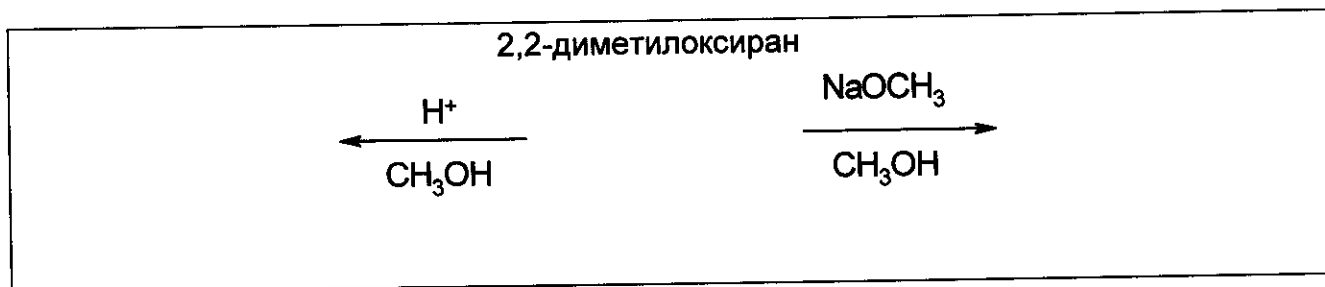
Раскрытие цикла, катализируемое кислотами, происходит через образование катионных интермедиатов (типа карбениевых ионов). В замещенных оксиранах направление раскрытия цикла (то, какая из связей C–O разрывается) определяется устойчивостью промежуточного иона: чем более устойчив карбениевый ион, тем более 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.

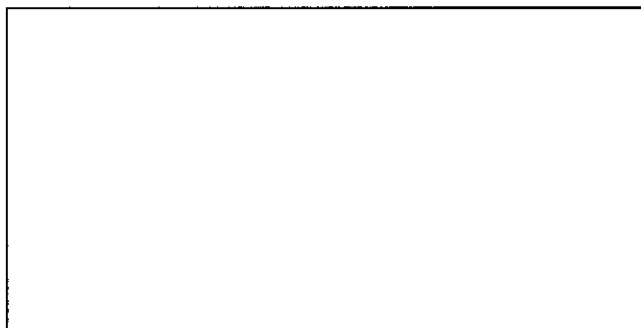
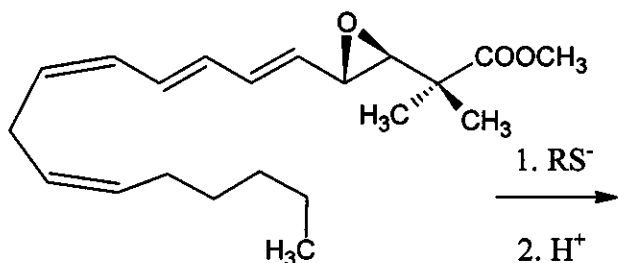
**Важно.** При выполнении задания будьте внимательны и везде указывайте стереохимию.

Для обозначения химических связей при описании стереохимии используйте только символы   .

- а) **Изобразите** 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) NaOCH<sub>3</sub>.



- 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.

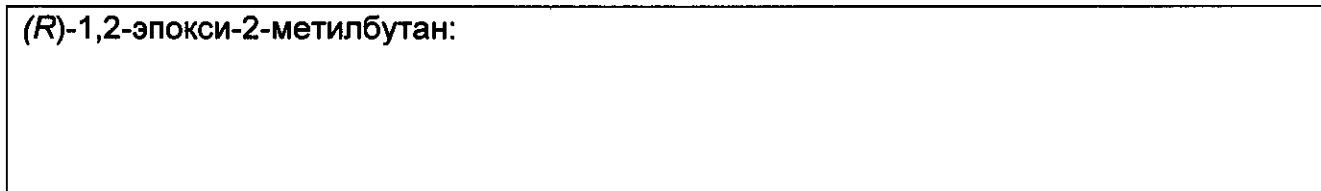


Различные пористые алюмосиликаты **кислой** природы также могут выступать катализаторами превращений алкилоксиранов. В этом случае, помимо раскрытия цикла, основным направлением реакции является образование производных 1,4-диоксана. (Диоксан представляет собой шестичленный насыщенный гетероцикл с двумя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

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



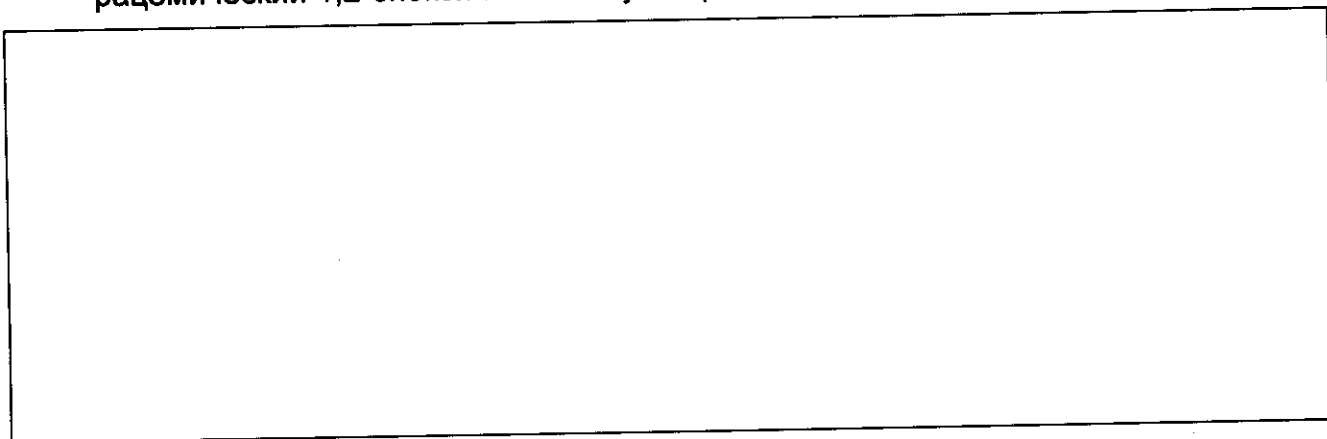
- d) **Изобразите** структуру (*R*)-1,2-эпокси-2-метилбутана ((*R*)-2-этил-2-метилоксирана) и структуру(ы) замещенных 1,4-диоксана(ов), образующихся из него в реакции, катализируемой алюмосиликатами.



Фамилия: \_\_\_\_\_

Код: RUS- \_\_\_\_\_

- е) **Изобразите** 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  $\text{KI}$  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 другого 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  $\text{KI}$  появляется коричневое окрашивание.

Вещество **E** может быть превращено обратно в **D** прокаливанием 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**

<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>

Фамилия: \_\_\_\_\_

Код: RUS-\_\_\_\_\_

- 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 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 (А) и между ними (В). Пустоты типа А меньше по размерам. Пустот типа В приходится 6 штук на каждую элементарную ячейку.

а) Сколько пустот типа А приходится на каждую элементарную ячейку?

б) Сколько молекул воды приходится на каждую элементарную ячейку?

с) Если в каждой пустоте будет находиться одна молекула «гостя», каким будет отношение числа молекул воды к числу молекул гостя?

Фамилия: \_\_\_\_\_

Код: RUS-\_\_\_\_\_

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

Расчеты:

Плотность :

- e) Плотность гидрата хлора равна 1.26 г/см<sup>3</sup>. Рассчитайте отношение числа молекул воды к числу молекул "гостя" в этом клатрате.

Расчет:

Отношение вода / "гость":

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

Некоторые А

Некоторые В

Все А

Все В



Фамилия: \_\_\_\_\_

Код: RUS-\_\_\_\_\_

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 А и нижнюю границу для радиуса пустот В. Приведите ваши расчеты.

Расчеты:

$< r(A) <$

$< r(B)$

Рассмотрим следующие процессы



g) Определите знаки термодинамических молярных величин для этих реакций при 4 °С. 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.

а) Напишите уравнения этих двух реакций.

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

б) 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  $BaCl_2$ .

с) 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 ( $300\text{ }^\circ\text{C}$ ):

Фамилия: \_\_\_\_\_

Код: RUS- \_\_\_\_\_

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)	$v_0$ (ммоль л <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup> )
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  $\text{Br}_2$ ,  $\text{H}^+$  и  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ , запишите кинетическое уравнение и рассчитайте константу скорости (укажите размерность).

Порядок реакции                      по  $\text{Br}_2$ :                      по  $\text{H}^+$ :                      по  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ :

Кинетическое уравнение:

Константа скорости  $k$ :

Фамилия: \_\_\_\_\_

Код: RUS-\_\_\_\_\_

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:  $2.53 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{Cl}_2$ ),  $2.60 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{BrO}_3^-$ ),  $2.56 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), 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.

Расчет:

Константа скорости  $k$ :

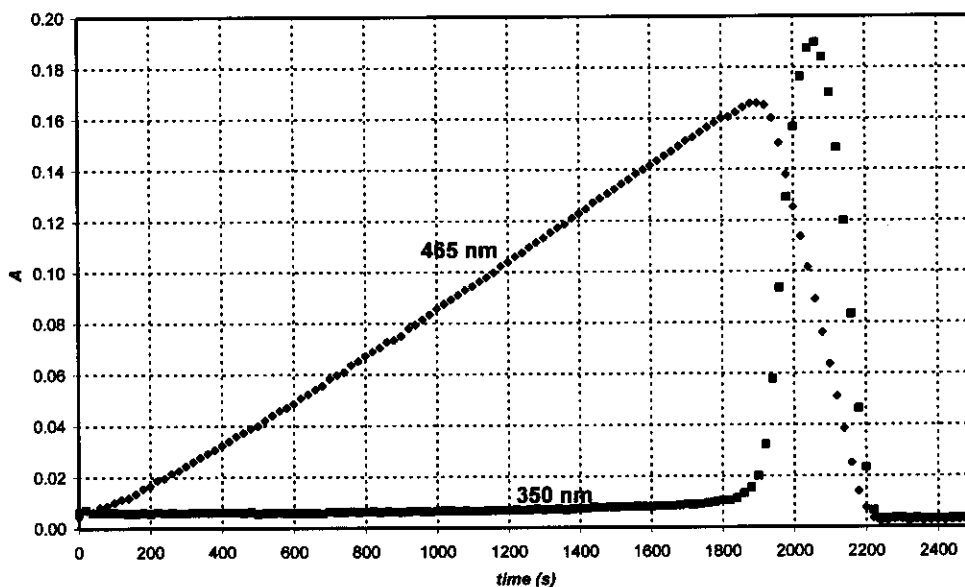
Напишите уравнение лимитирующей стадии для реакций, протекающих при окислении дитионат-иона в кислой среде.

Уравнение лимитирующей стадии:

Фамилия: \_\_\_\_\_

Код: RUS-\_\_\_\_\_

При окислении дитионат-иона ионом  $\text{H}_4\text{IO}_6^-$  при  $75^\circ\text{C}$  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  $\text{I}_2$ , его молярный коэффициент поглощения составляет  $715 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . При 350 нм поглощает только  $\text{I}_3^-$ , молярный коэффициент поглощения равен  $11000 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Длина оптического пути равна  $0.874 \text{ см}$ .



- 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 ( $t_{\text{max}}$ ) появления максимума на кривой поглощения при 465 нм.

Расчет:

$t_{\text{max}}$ :

Фамилия: \_\_\_\_\_

Код: RUS-\_\_\_\_\_

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

Отношение наклонов:

Фамилия: \_\_\_\_\_

Код: RUS-\_\_\_\_

## 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  $\text{CeCl}_3$  образуются маленькие пузырьки газа. В отсутствие облучения пузырьки не появлялись.

Для изучения этого явления мисс Z использовала маленькую кварцевую колбу, в которую вставила хлорид-селективный электрод. Из колбы также можно было отбирать пробы для спектрофотометрических измерений.

Сначала она откалибровала хлорид-селективный электрод, используя два раствора  $\text{NaCl}$  разной молярной концентрации, и получила следующие результаты:

$c_{\text{NaCl}}$ (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 электродному потенциалу ( $E$ ).

[Cl<sup>-</sup>] =

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

- b) Приведите формулу для расчета молярной концентрации  $\text{Ce}^{3+}$  по оптической плотности ( $A$ ) на длине волны 295 нм в растворе, содержащем только  $\text{CeCl}_3$  (длина оптического пути равна 1.000 см).

[Ce<sup>3+</sup>] =

Фамилия: \_\_\_\_\_

Код: RUS-\_\_\_\_\_

Мисс Z приготовила раствор, содержащий 0.0100 моль/л  $\text{CeCl}_3$  и 0.1050 моль/л  $\text{HCl}$ , поместила его в кварцевую колбу и начала облучать светом 295 нм.  $\text{HCl}$  не поглощает при 295 нм.

- с) Рассчитайте ожидаемые значения оптической плотности раствора при длине оптического пути 1.000 см и электродного потенциала в самом начале эксперимента.

$$A_{295 \text{ нм}} =$$

$$E =$$

Перед проведением количественных измерений мисс Z пропустила газ, выделившийся при облучении, через тщательно нейтрализованный раствор метилоранжа (кислотно-основной и редокс-индикатор). Ни цвет раствора, ни интенсивность окраски не изменились даже через сутки.

- д) По данным этого эксперимента можно исключить возможность образования некоторых газов при облучении подкисленного раствора  $\text{CeCl}_3$ . Приведите формулы двух таких газов. Учтите, что они должны содержать только те химические элементы, которые были в растворе.

В количественном эксперименте измерялись зависимости оптической плотности и электродного потенциала от времени. Погрешность спектрофотометра составляет  $\pm 0.002$ , электродный потенциал измеряется с точностью  $\pm 0.3$  мВ. Мисс 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

- е) Оцените среднюю скорость изменения концентраций ионов  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{H}^+$ .

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

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

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



Фамилия: \_\_\_\_\_

Код: RUS-\_\_\_\_\_

На следующий день для облучения мисс Z использовала источник монохроматического света (254 нм) с мощностью 0.0500 Вт. Она пропустила свет через кварцевую кювету длиной 5 см, заполненную тем же самым подкисленным раствором  $\text{CeCl}_3$ , который она изучала раньше. Она измерила молярный коэффициент поглощения для  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\varepsilon = 2400 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) при 254 нм.

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

Газы, образующиеся в этом эксперименте, пропускают сначала через осушитель для удаления следов водяных паров, а затем собирают в закрытом сосуде объемом  $68 \text{ см}^3$ . Сосуд связан с прецизионным манометром и зажигающим устройством. Мисс Z заполнила сосуд сухим аргоном, давление которого составило 102165 Па, и начала облучение раствора. Через 18.00 часов облучения давление в сосуде достигло 114075 Па. Температура системы равна  $22.0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

g) Рассчитайте количество вещества газов, собранных в сосуде.

Расчет:

$n_{\text{газ}}$ :

Затем мисс Z выключила источник света и включила зажигающее устройство. Когда сосуд охладился до исходной температуры  $22.0 \text{ }^\circ\text{C}$ , 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.

Газ(ы):

Уравнение реакции:

Фамилия: \_\_\_\_\_

Код: RUS-\_\_\_\_\_

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

$p =$

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

Расчет:

Квантовый выход:

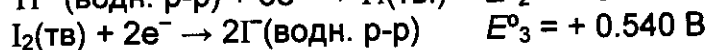
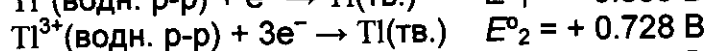
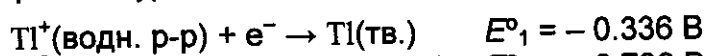
## Задание 9

6 баллов

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

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

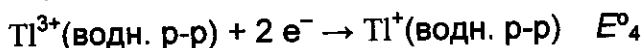
Ниже приведены стандартные окислительно-восстановительные потенциалы для некоторых полуреакций:



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

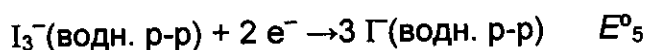
При решении этой задачи везде используйте температуру  $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

- а) Рассчитайте 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).

Фамилия: \_\_\_\_\_

Код: RUS-\_\_\_\_\_

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:

Расчет:

$K_2$ :

Фамилия: \_\_\_\_\_

Код: RUS-\_\_\_\_\_

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.

Расчет:

Формула:

Уравнение реакции: