

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 27 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 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 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 2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc -	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.78	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 -

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.

- а) **Впишите в клеточки** формулы четырех подходящих кислот, растворы которых могли бы находиться в сосуде, и при разбавлении водных растворов которых в 10 раз величина рН меняется на 1.

--	--	--	--

- б) **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: МДА-

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.

pH:

Фамилия: _____

Код: МДА-

d) Может ли в сосуде находиться раствор этилендиаминтетрауксусной кислоты EDTA? В расчетах можно использовать разумные упрощения.

EDTA: $pK_{a1} = 1.70$, $pK_{a2} = 2.60$, $pK_{a3} = 6.30$, $pK_{a4} = 10.60$

Поставьте галочку в нужной клетке.

Да Нет

Если вы ответили «Да», рассчитайте концентрацию кислоты.

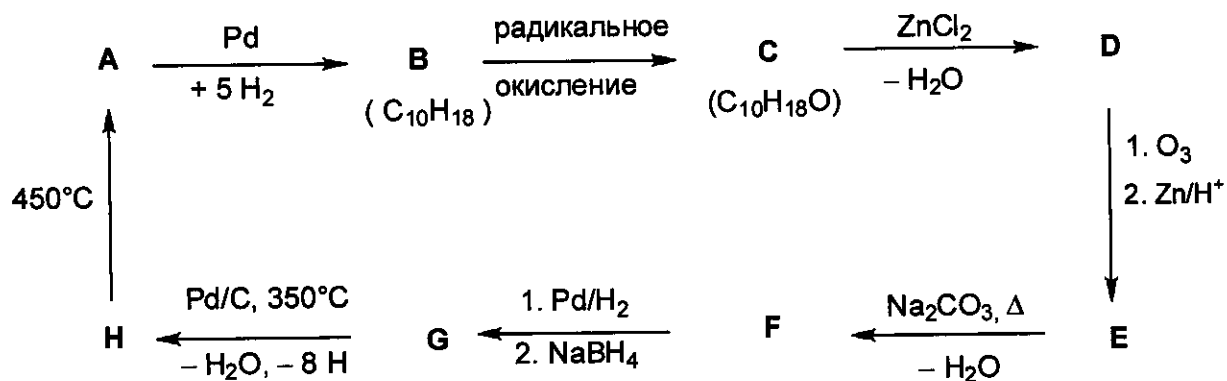
С EDTA:

Задание 2

7 баллов

Задание 2
18 очков

Определите структуру соединений А–Н (без учета стереохимии), исходя из информации, представленной на схеме:



Учтите, что:

- А – известный ароматический углеводород.
- Раствор С в гексане реагирует с натрием с выделением газа, но С не взаимодействует с хромовой кислотой.
- Как D, так и E содержат только два типа CH₂-групп (по результатам ¹³C ЯМР-спектроскопии).
- При нагревании раствора E с карбонатом натрия сначала образуется неустойчивый интермедиат, который превращается в F в результате дегидратации.

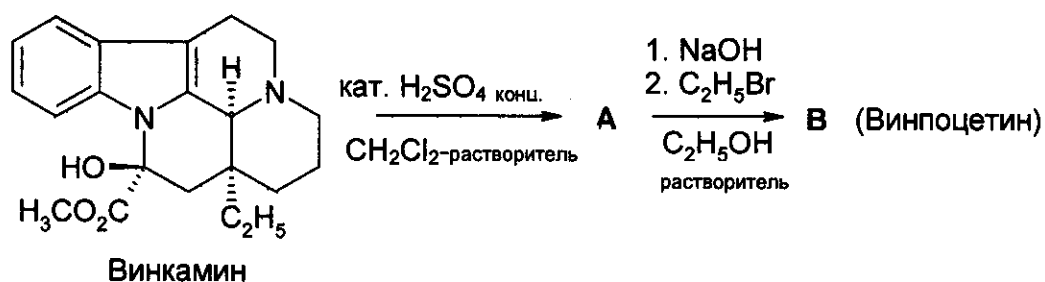
A	B	C	D
H	G	F	E

Задание 3

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 растения, *vinca minor*. Превращение (+)-винкамина в винпоцетин осуществляется в две стадии, приведенные ниже.



Все соединения (от А до F) – энантимерно 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.

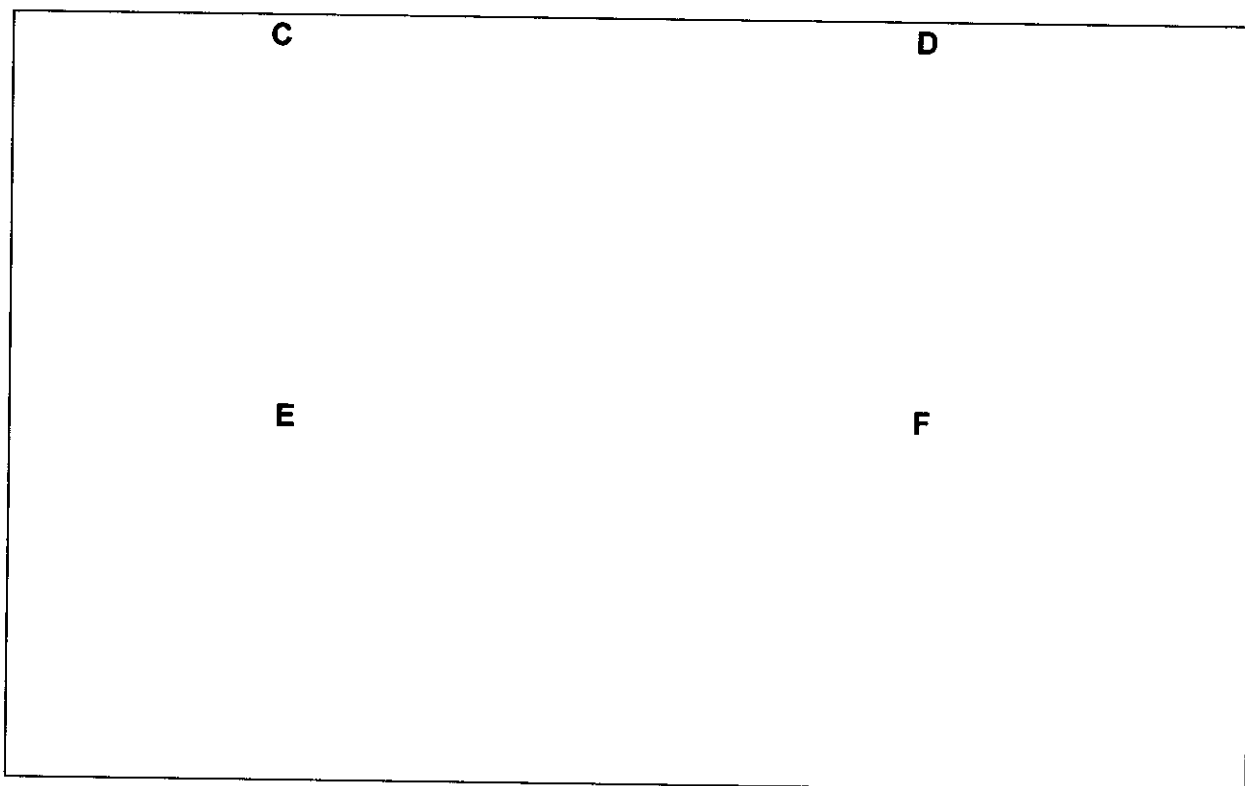
Фамилия: _____

Код: МДА-

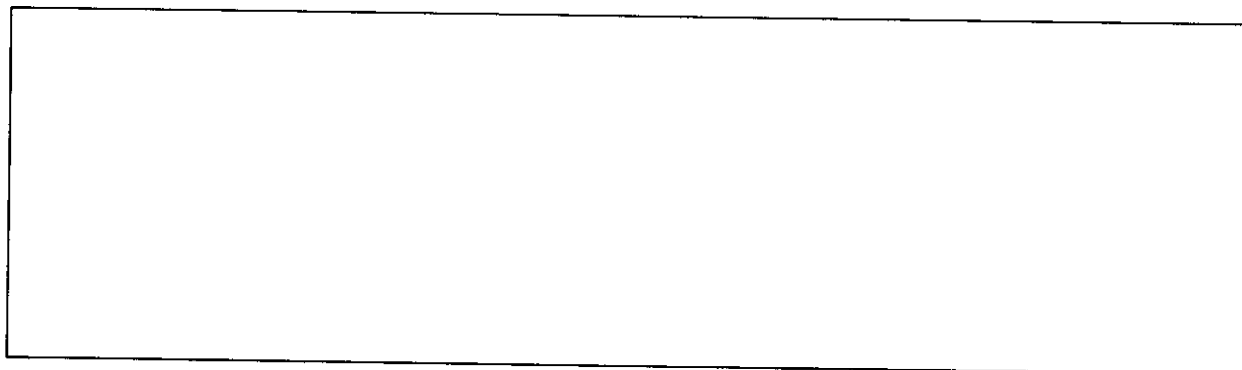
Учтите, что:

- Кислотность метаболитов убывает в ряду $C \gg E \gg D$. Вещество **F** не содержит кислотных 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.

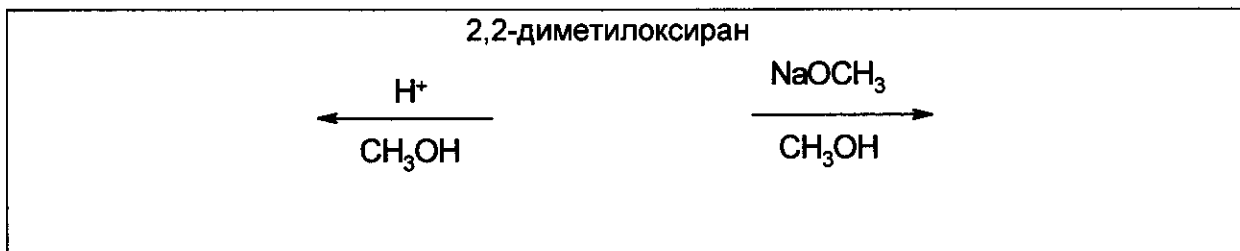
Раскрытие цикла, катализируемое кислотами, происходит через образование катионных интермедиатов (типа карбениевых ионов). В замещенных оксиранах направление раскрытия цикла (то, какая из связей C–O разрывается) определяется устойчивостью промежуточного карбениевого иона: чем более он устойчив, тем более вероятно его образование. Однако открытые карбениевые ионы с планарной структурой образуются в качестве интермедиатов, только если они являются третичными, бензильными или аллильными.

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

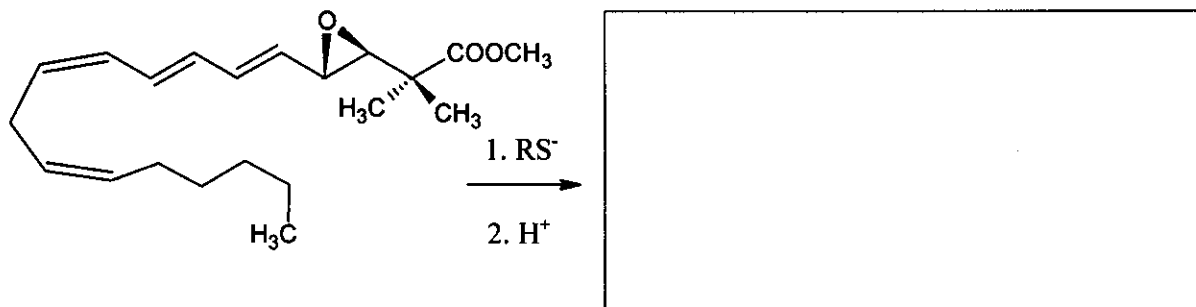
Важно. При выполнении задания будьте внимательны и постоянно помните о стереохимии.

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

- a) **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 кислотой; (ii) NaOCH₃.



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

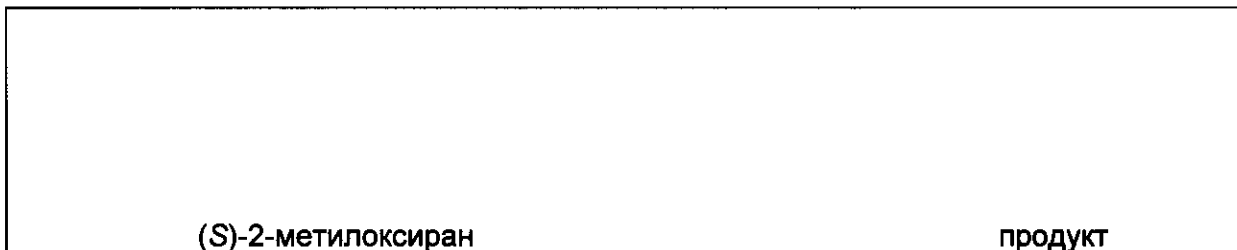


Фамилия: _____

Код: МДА-

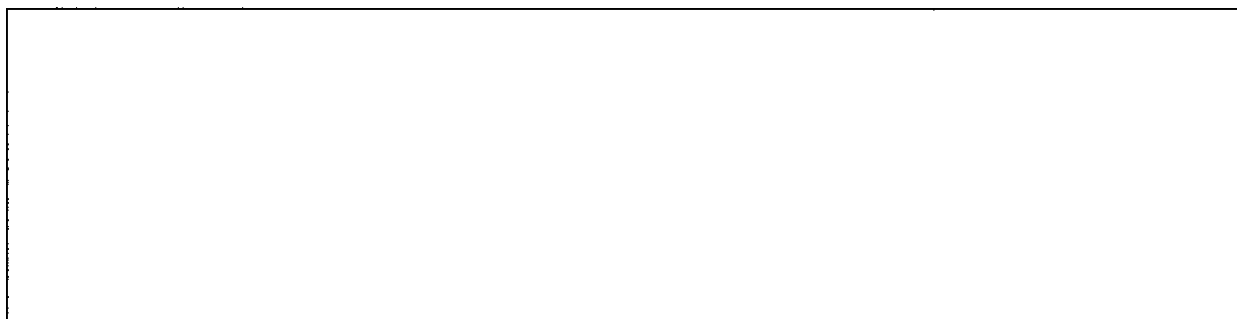
Различные пористые алюмосиликаты кислой природы также могут выступать катализаторами превращений алкилоксиранов. В этом случае основным направлением реакции является образование производных 1,4-диоксана (шестичленный насыщенный гетероцикл с двумя атомами кислорода в положениях 1 и 4).

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



- д) **Нарисуйте** структуру (R)-1,2-эпокси-2-метилбутана ((R)-2-этил-2-метилоксирана) и структуру(ы) замещенных 1,4-диоксанов, образующихся в реакции, катализируемой алюмосиликатами.

(R)-1,2-эпокси-2-метилбутан:



- е) **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 °C), но разлагаются при более сильном нагревании. Если к водному раствору, содержащему 20.00 г **A** (имеющему слабощелочную среду, pH ≈ 8.5-9), прибавить водный раствор, содержащий 11.52 г **B** (имеющий слабокислую среду, pH ≈ 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 остается чистая вода. Если вещество **D** оставить на воздухе при комнатной температуре на длительное время, оно также превращается в **E**. Однако, нагревание навески **D** на воздухе при 500 °C 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 прокаливания при температуре выше 1400 °C. 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: МДА-

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

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 с другими газами, такими как метан или инертные газы. Такие вещества широко распространены в природе, например, гидраты метана.

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 образуют так называемые клатраты.

Клатраты хлора и метана имеют одну и ту же кристаллическую структуру. Ее основу составляют додекаэдры, каждый из которых включает 20 молекул воды. Элементарная ячейка имеет объемно-центрированную кубическую структуру, составленную из додекаэдров, которые можно считать сферическими. 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 – 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) Гидрат метана имеет состав, описанный в пункте c) в интервале температур 0-10 °С. Рассчитайте плотность клатрата.

Расчет:

Фамилия: _____

Код: МДА-

Плотность :

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

Расчет:

Отношение числа молекул воды к числу молекул "гостя":

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: МДА-

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 °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 .

Дитионат натрия кристаллизуется при испарении некоторого количества воды. 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 белый осадок с раствором $BaCl_2$.

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

Формула:

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

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

Фамилия: _____

Код: МДА-

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 экспериментах была измерена начальная скорость реакции (v_0) при 75 °С.

$[\text{Br}_2]_0$ (ммоль/л)	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6]_0$ (моль/л)	$[\text{H}^+]_0$ (моль/л)	v_0 (нмоль л ⁻¹ с ⁻¹)
0.500	0.0500	0.500	640
0.500	0.0400	0.500	511
0.500	0.0300	0.500	387
0.500	0.0200	0.500	252
0.500	0.0100	0.500	129
0.400	0.0500	0.500	642
0.300	0.0500	0.500	635
0.200	0.0500	0.500	639
0.100	0.0500	0.500	641
0.500	0.0500	0.400	511
0.500	0.0500	0.300	383
0.500	0.0500	0.200	257
0.500	0.0500	0.100	128

e) Определите порядки реакции по Br_2 , H^+ и $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, запишите экспериментальное выражение для скорости реакции и рассчитайте константу скорости (укажите единицы измерения).

Порядок реакции по Br_2 : по H^+ : по $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$:

Экспериментальное выражение для скорости реакции:

Константа скорости k :

Фамилия: _____

Код: МДА-

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 (в тех же единицах измерения) равны: $2.53 \cdot 10^{-5}$ (Cl_2), $2.60 \cdot 10^{-5}$ (BrO_3^-), $2.56 \cdot 10^{-5}$ (H_2O_2), и $2.54 \cdot 10^{-5}$ ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Аналогичные эксперименты проводились также для кислого 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 выше 200 нм.

f) Приведите формулу частицы, которой соответствует новая полоса поглощения. Напишите уравнение реакции, протекающей в отсутствие окислителей.

Частица:

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 константу скорости реакции.

Расчет:

Константа скорости k :

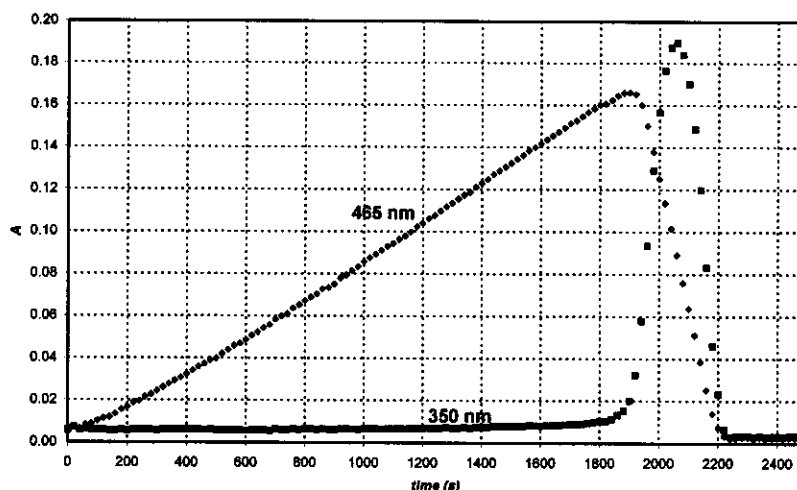
Напишите уравнение лимитирующей стадии реакций, протекающих в присутствии окислителей.

Уравнение лимитирующей стадии:

Фамилия: _____

Код: МДА-

При окислении дитионат-иона периодат-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:

Уравнение реакции в области уменьшения:

Рассчитайте ожидаемое время (t_{max}) появления максимума на кривой поглощения при 465 нм.

Расчет:

t_{max} :

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 образуются маленькие пузырьки газа. В отсутствии облучения пузырьки не появлялись.

В другом эксперименте Z использовала маленькую кварцевую колбу, в которую вставила хлор-селективный электрод. Периодически она отбирала пробы для спектрофотометрических измерений. 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

- а) Приведите формулу для расчета молярной концентрации ионов хлора в неизвестном растворе по электродному потенциалу (E).

[Cl⁻] =

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

- б) Приведите формулу для расчета молярной концентрации Ce^{3+} по оптической плотности (A) при длине волны 295 нм в растворе, содержащем только CeCl_3 (длина оптического пути равна 1.000 см).

[Ce³⁺] =

Мисс Z налила в кварцевую колбу раствор, содержащий 0.0100 моль/л CeCl_3 и 0.1050 моль/л HCl , поместила в полученный раствор хлорид-селективный электрод и начала облучение включив кварцевую лампу. HCl не поглощает при 295 нм.

Фамилия: _____

Код: МДА-

с) Рассчитайте ожидаемые значения оптической плотности и электродного потенциала в начале эксперимента.

$A_{295 \text{ нм}} =$

$E =$

Перед количественными экспериментами мисс Z пропустила выделившийся газ через тщательно нейтрализованный раствор метилоранжа (кислотно-основной и редокс-индикатор). Хотя пузырьки проходили через раствор, ни цвет раствора, ни интенсивность окраски не изменялись даже через сутки.

д) По данным этого эксперимента можно исключить образование некоторых газов из исследованного раствора. Приведите формулы двух таких газов.

В количественном эксперименте измерялись зависимости оптической плотности и электродного потенциала от времени. Погрешность спектрофотометра составляет ± 0.002 , электродный потенциал измеряется с точностью ± 0.3 мВ. Мисс Z записала 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 Ce^{3+} , Cl^- и H^+ .

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

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

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

Фамилия: _____

Код: МДА-

На следующий день 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 CeCl_3 , который она изучала раньше. Она измерила молярный коэффициент поглощения для Ce^{3+} ($\epsilon = 2400 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) при 254 нм.

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

Газы, образовавшиеся в этом эксперименте, были пропущены сначала через осушитель для удаления следов водяных паров, а затем собраны в закрытом сосуде объемом 68 см^3 . Сосуд связан с прецизионным манометром и зажигающим устройством. Мисс Z сперва заполнила сосуд сухим аргоном до достижения давления 102165 Па и начала облучение раствора. Через 18.00 часов давление в сосуде достигло 114075 Па. Температура в сосуде 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: МДА-

- h) Каким будет конечное давление в сосуде после поджигания и охлаждения, если повторить эксперимент, 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

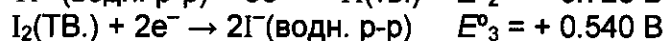
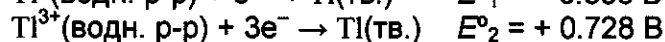
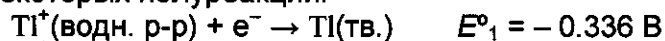
6 баллов

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

В соединениях таллий проявляет две разных степени окисления: Tl^+ и Tl^{3+} .

В водных растворах иодид-ионы могут взаимодействовать с иодом, образуя три-иодид-ионы I_3^- .

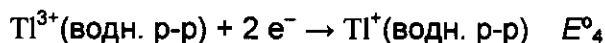
Ниже приведены стандартные окислительно-восстановительные потенциалы для некоторых полуреакций:



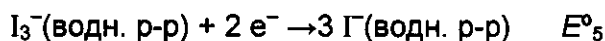
Константа равновесия реакции $I_2(\text{тв.}) + I^-(\text{водн. р-р}) \rightleftharpoons I_3^-(\text{водн. р-р})$ равна $K_1 = 0.459$.

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

а) Вычислите окислительно-восстановительный потенциал для следующих полуреакций:



$E^{\circ}_4 =$



$E^{\circ}_5 =$

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

Среди возможных эмпирических формул есть одна, которая отражает состав двух изомеров. Приведите её.

Фамилия: _____

Код: МДА-

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 (β_4) образования комплекса TlI_4^- по уравнению $Tl^{3+} + 4I^- \rightarrow TlI_4^-$ равна $10^{35.7}$.

- 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: МДА-

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: