

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 обратные 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:

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

Универсальная  
газовая  
постоянная:

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

Число Фарадея:

$$F = 96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Постоянная  
Планка:

$$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж с}$$

Скорость света:

$$c = 3.000 \cdot 10^8 \text{ м с}^{-1}$$

Нулевая точка  
на шкале  
Цельсия:

$$273.15 \text{ К}$$

Уравнение

идеального газа:

$$pV = nRT$$

Энергия Гиббса:

$$G = H - TS$$

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nF \Delta E^0$$

$\Delta E^0$  – электродвижущая сила  
гальванического элемента

Уравнение

Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$$

Энергия фотона:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

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.**

**Во всех заданиях считайте газы идеальными.**

### 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	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 121.76	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: \_\_\_\_\_ (латинскими буквами)

Код: UA-

# 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 pH-метра измерили молярную концентрацию ионов водорода в растворе. Оказалось, что она совпадает со значением, указанным на этикетке. Рассмотрим несколько случаев.

- а) При разбавлении в 10 раз раствора в сосуде величина pH меняется на 1. **Приведите примеры** четырех подходящих кислот, растворы которых могут находиться в сосуде.

--	--	--	--

- 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 pH раствора

pH:
-----

Фамилия: \_\_\_\_\_ (латинскими буквами)

Код: UA-

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: \_\_\_\_\_ (латинскими буквами)

Код: UA-

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

Поставьте галочку в нужной клетке.

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

Да

Нет

d) Если вы ответили «Да», рассчитайте аналитическую концентрацию раствора ЭДТУ (с). При решении задачи можете использовать разумные упрощающие приближения.

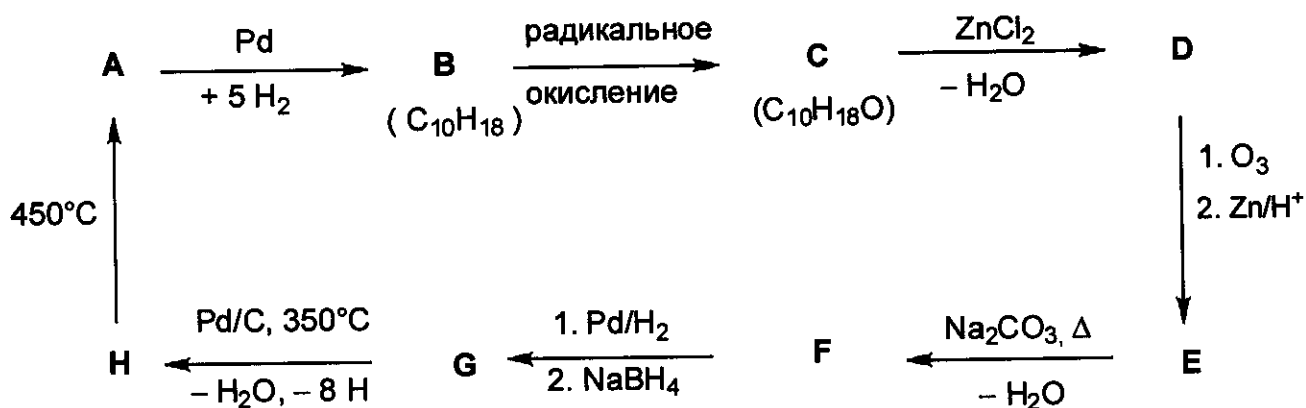
с: \_\_\_\_\_ моль/л

## Задание 2

7 баллов

Задание 2
18 очков

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



Учтите, что:

- Вещество А – известный ароматический углеводород.
- Вещество С (раствор в гексане) реагирует с натрием с выделением газа; вещество С не взаимодействует с хромовой кислотой.
- По данным  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии, вещества D и E содержат только два типа  $\text{CH}_2$ -групп.
- При нагревании раствора вещества E с карбонатом натрия сначала образуется неустойчивый интермедиат, который превращается в F в результате дегидратации.

A	B	C	D
H	G	F	E

Фамилия: \_\_\_\_\_ (латинскими буквами)

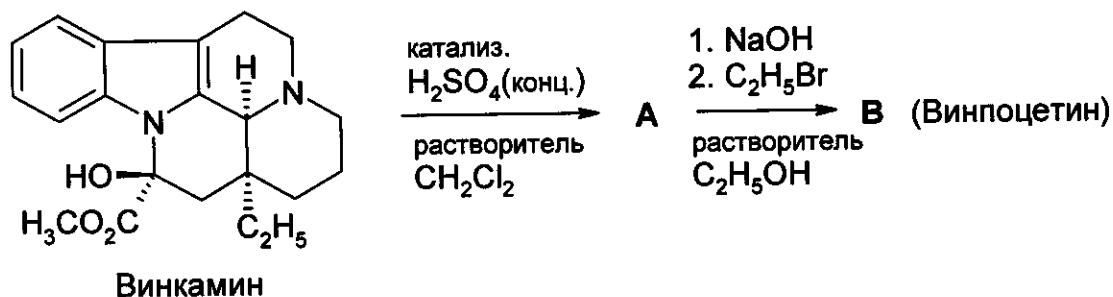
Код: UA-

## 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<sub>21</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). 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.



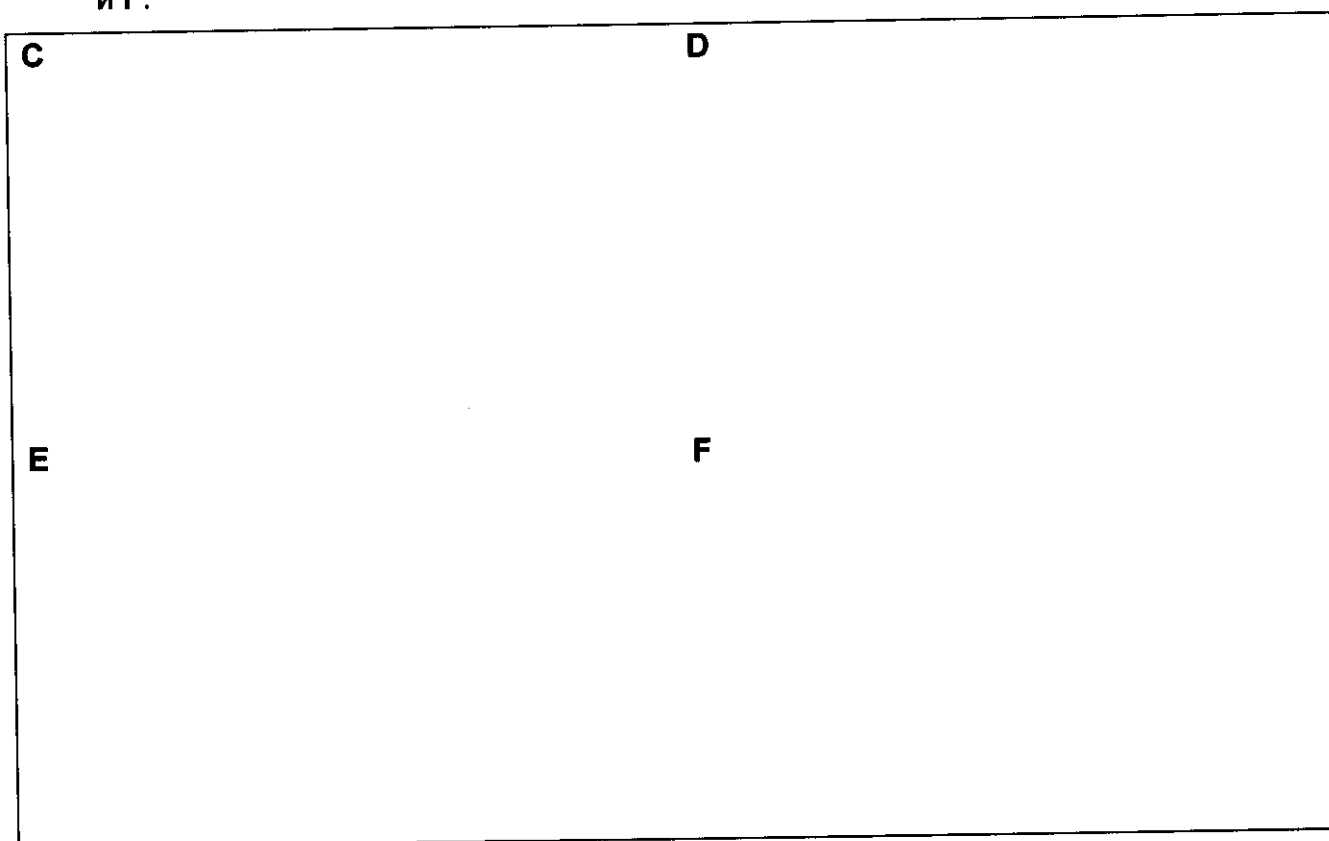
Фамилия: \_\_\_\_\_ (латинскими буквами)

Код: UA-

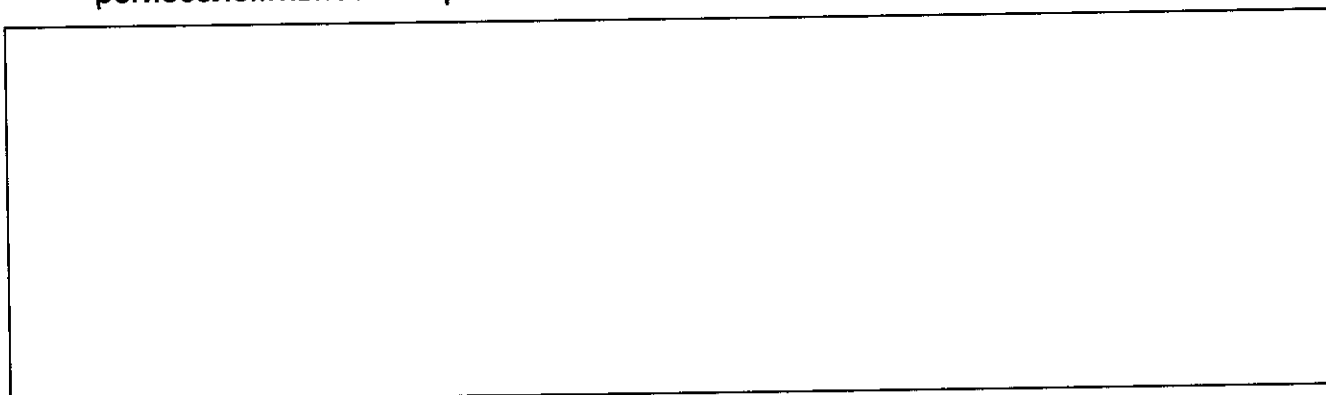
Учтите, что:

- Кислотность метаболитов 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  $D$ .



Фамилия: \_\_\_\_\_ (латинскими буквами)

Код: UA-

## 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.

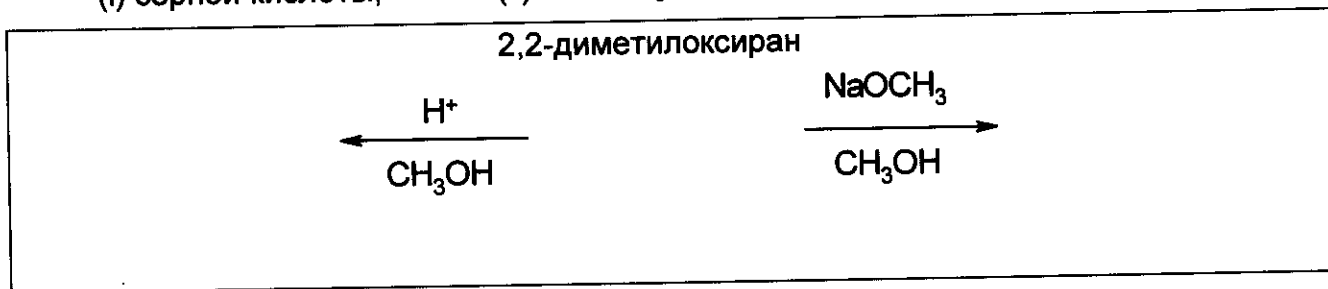
Раскрытие цикла, катализируемое кислотами, происходит через образование катионных интермедиатов типа карбениевых ионов. В замещенных оксиранах направление раскрытия цикла (то, какая из связей C–O разрывается) определяется устойчивостью промежуточного иона: чем более устойчив карбениевый ион, тем более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

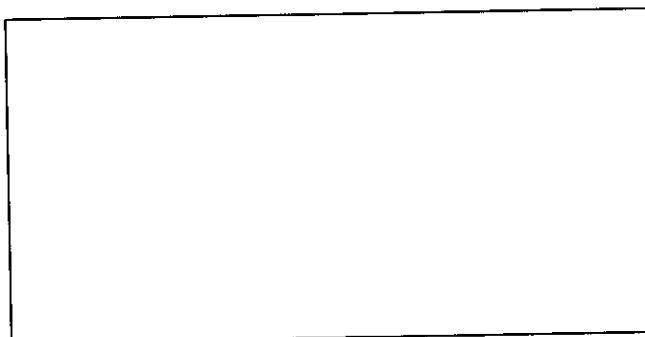
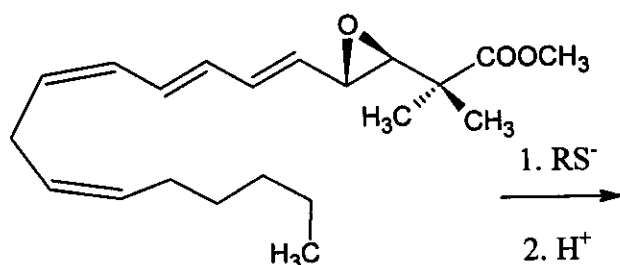
**Важно.** Отвечая на все вопросы задания, будьте внимательны и постоянно помните о стереохимии.

Для обозначения химических связей при описании стереохимии соединений используйте только символы  $\blacktriangleleft$   $\cdots$   $\text{||||}$   $\text{—}$ .

- a) **Приведите** структуру 2,2-диметилоксирана (1,2-эпокси-2-метилпропана), а также основных продуктов его взаимодействия с метанолом при пониженной температуре при использовании в качестве катализаторов: (i) серной кислоты; (ii)  $\text{NaOCH}_3$ .



- b) **Приведите** структуру основного продукта, который образуется в реакции раскрытия эпoxidного цикла нижеприведенного соединения при его взаимодействии с тиолат-анионом ( $\text{RS}^-$ ) с последующим подкислением.



Фамилия: \_\_\_\_\_ (латинскими буквами)

Код: UA-

Пористые алюмосиликаты кислой природы также могут выступать катализаторами превращений алкилоксиранов. В этом случае основной реакцией, сопровождающей раскрытие цикла, является циклическая димеризация с образованием производных 1,4-диоксана. 1,4-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.

(S)-2-метилоксиран

продукт

- 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 из него в реакции, катализируемой алюмосиликатами, если исходным эпоксидом является рацемический 1,2-эпокси-2-метилбутан (2-этил-2-метилоксиран).

Фамилия: \_\_\_\_\_ (латинскими буквами)

Код: UA-

## Задание 5

7 баллов

Вопрос	5a	5b	Задание 5
Очки	67	33	100

Белые кристаллические вещества **A** и **B** 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 вещества **A** (раствор имеет слабощелочную среду, pH ≈ 8.5-9), прибавить водный раствор, содержащий 11.52 г **B** (среда раствора слабокислая, 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** можно получить 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 со временем 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 прокаливании 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**

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

Фамилия: \_\_\_\_\_ (латинскими буквами)

Код: UA-

- 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 заморозания воду выделяется хлопьевидный зеленоватый осадок. Похожие осадки образуются и в случае других газов, таких, как метан или инертные газы. Такие вещества интересны, поскольку гидраты метана широко распространены в природе.

Все эти вещества имеют сходное строение. Молекулы охлажденной воды вблизи температуры заморозания образуют развитую сетку водородных связей. Молекулы газов («гости») стабилизируют эту сетку, заполняя в ней пустоты, что ведет к образованию клатратов.

Клатраты хлора и метана имеют одинаковую кристаллическую структуру. Их элементарная ячейка объемно-центрированная кубическая. Она составлена из додекаэдров, каждый из которых включает 20 молекул воды и может рассматриваться как сферический объект. Кроме того, 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 пустоты двух типов – внутри додекаэдров (А) и между ними (В). Пустоты типа А меньше по размерам. Пустот типа В – 6 штук в каждой элементарной ячейке.

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

б) Какое число молекул воды приходится на каждую элементарную ячейку?

в) Каким будет отношение числа молекул воды к числу молекул гостя в клатрате, если все пустоты заполнены молекулами «гостя»?

Фамилия: \_\_\_\_\_ (латинскими буквами)

Код: UA-

- d) Гидрат метана имеет состав, описанный в пункте с). Рассчитайте плотность клатрата.

Расчеты:

Плотность:

- e) Плотность гидрата хлора равна  $1.26 \text{ г/см}^3$ . Рассчитайте отношение числа молекул воды к числу молекул «гостя» в этом клатрате.

Расчет:

Отношение числа молекул воды к числу молекул «гостя»:

На основании выполненных 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

Фамилия: \_\_\_\_\_ (латинскими буквами)

Код: UA-

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
$\Delta G_m(1)$	
$\Delta G_m(2)$	
$\Delta H_m(1)$	
$\Delta H_m(2)$	
$\Delta S_m(1)$	
$\Delta S_m(2)$	
$\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)$	
$\Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$	

Индекс *m* обозначает молярные величины



Фамилия: \_\_\_\_\_ (латинскими буквами)

Код: UA-

## 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 ( $S_2O_6^{2-}$ ) – довольно 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 растворителя из водного 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, образуя 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 и дает осадок с раствором  $BaCl_2$ .

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

Формула:

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

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

Формула:

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

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

Фамилия: \_\_\_\_\_ (латинскими буквами)

Код: UA-

Хотя с точки зрения термодинамики дитионат-ион является довольно хорошим восстановителем, в водном растворе при комнатной температуре он не окисляется. Однако в кислой среде при 75 °С он может быть окислен.

Для реакции дитионат-иона с бромом провели ряд кинетических экспериментов.

- d) Напишите уравнение реакции между бромом и дитионат-ионом в водном растворе.

В экспериментах измеряли начальную 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 ее размерность.

Порядки реакции:

по  $\text{Br}_2$ :

по  $\text{H}^+$ :

по  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ :

Кинетическое уравнение:

Константа скорости  $k$ :

Фамилия: \_\_\_\_\_ (латинскими буквами)

Код: UA-

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:  $2.53 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{Cl}_2$ ),  $2.60 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{BrO}_3^-$ ),  $2.56 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), и  $2.54 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ).

Кроме того, с использованием УФ-спектрофотометрии изучили поведение во времени кислых растворов дитионата натрия в отсутствие окислителей. Обнаружили медленное возникновение новой полосы поглощения вблизи 275 нм. Выяснилось, что одним из продуктов реакции является гидросульфат-ион, не поглощающий 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 75 °С. Для раствора с начальными концентрациями  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6]_0 = 0.0022$  моль/л,  $[\text{HClO}_4]_0 = 0.70$  моль/л измеряли оптическую плотность раствора при 275 нм. Полученная кинетическая кривая соответствовала псевдо-первому порядку с периодом полупревращения 10 часов 45 минут.

- g) Рассчитайте истинную константу скорости реакции ( $k$ ).

Расчет:

Константа скорости  $k$ :

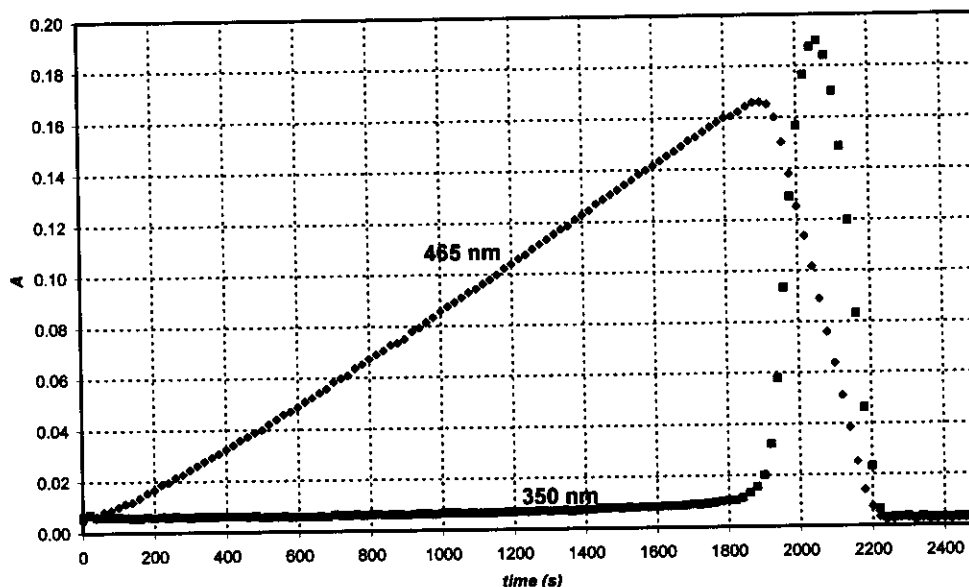
Напишите уравнение стадии, лимитирующей скорость реакций, протекающих в присутствии окислителей.

Уравнение лимитирующей стадии:

Фамилия: \_\_\_\_\_ (латинскими буквами)

Код: UA-

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, изображенные на рисунке. 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 свет только  $\text{I}_2$  (молярный коэффициент поглощения  $715 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ). При 350 нм свет поглощает только  $\text{I}_3^-$  (молярный коэффициент поглощения  $11000 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ). Длина оптического пути равна  $0.874 \text{ см}$ .



h) Напишите уравнение химической реакции, приводящей к увеличению поглощения при 465 нм, и уравнение реакции, приводящей к уменьшению поглощения при 465 нм.

Уравнение реакции в области роста:

Уравнение реакции в области уменьшения:

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

Расчет:

$t_{\text{max}}$ :

Фамилия: \_\_\_\_\_ (латинскими буквами)

Код: UA-

Чему равно ожидаемое отношение наклонов восходящего и нисходящего участков кинетической кривой при 465 нм?

Отношение наклонов:

Фамилия: \_\_\_\_\_ (латинскими буквами)

Код: UA-

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

Для экспериментов 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 величине электродного потенциала ( $E$ ) хлорид-селективного электрода.

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

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

Для последующих экспериментов Z поместила в кварцевую кювету (длина оптического пути равна 1.000 см) раствор, содержащий 0.0100 моль/л  $\text{CeCl}_3$  и 0.1050 моль/л  $\text{HCl}$ , вставила в раствор хлорид-селективный электрод и начала облучение кварцевой лампой. Периодически она измеряла оптическую плотность раствора при 295 нм.  $\text{HCl}$  не поглощает при 295 нм.

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

$A_{295 \text{ нм}}$  =

$E$  =

Фамилия: \_\_\_\_\_ (латинскими буквами)

Код: UA-

В очередном эксперименте Z пропускала газ, выделившийся при УФ-облучении раствора, через нейтральный раствор метилоранжа (кислотно-основной и редокс-индикатор). Ни цвет этого раствора, ни интенсивность его окраски не изменились при пропускании газа через раствор даже в течение суток.

- d) Результаты этого эксперимента доказывают, что некоторые газы, в состав которых входят химические элементы компонентов раствора, не образуются при облучении подкисленного раствора  $\text{CeCl}_3$ . Приведите формулы двух таких газов.

Далее Z измерила зависимости оптической плотности и электродного потенциала от времени. Погрешность показаний спектрофотометра составляет  $\pm 0.002$ , электродный потенциал измеряется с точностью  $\pm 0.3$  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  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{H}^+$ .

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

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

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

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  $\text{CeCl}_3$ , который она изучала раньше. Молярный коэффициент поглощения  $\text{Ce}^{3+}$  при 254 нм равен  $\varepsilon = 2400 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

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

Фамилия: \_\_\_\_\_ (латинскими буквами)

Код: UA-

Следующий эксперимент проводился в установке, включающей фотореактор, осушитель и сосуд для газов объемом  $68 \text{ см}^3$ . Газы, образующиеся при облучении в фотореакторе, проходили через осушитель для удаления следов водяных паров, а затем собирались в закрытом сосуде. Сосуд связан с прецизионным манометром и поджигающим устройством. Сначала Z заполнила сосуд сухим аргоном до достижения давления  $102165 \text{ Па}$ , а затем начала облучение фотореактора. Через  $18.00$  часов давление в сосуде достигло  $114075 \text{ Па}$ . Температура в сосуде в ходе эксперимента равнялась  $22.0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

- g) Рассчитайте число молей газообразных веществ ( $n_{\text{газ}}$ ), образовавшихся при облучении и собранных в сосуде.

Расчет:

$n_{\text{газ}}$ :

Затем Z выключила источник света и включила поджигающее устройство. Когда сосуд охладился до исходной температуры  $22.0 \text{ }^\circ\text{C}$ , конечное давление в нем составило  $104740 \text{ Па}$ .

Предложите формулу(ы) газа(ов), образовавшихся при облучении и собранных в сосуде. 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 в тех же условиях, но время облучения раствора увеличить до  $24$  часов?

$p =$



Фамилия: \_\_\_\_\_ (латинскими буквами)

Код: UA-

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

Расчет:

Квантовый выход:

Фамилия: \_\_\_\_\_ (латинскими буквами)

Код: UA-

## Задание 9

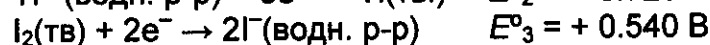
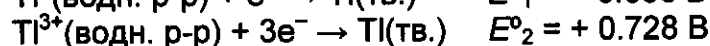
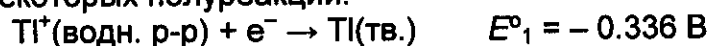
6 баллов

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

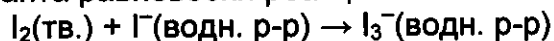
В соединениях таллий проявляет две разных степени окисления:  $Tl^+$  и  $Tl^{3+}$ .

В водных растворах иодид-ионы образуют с иодом трииодид-ионы  $I_3^-$ .

Ниже приведены стандартные окислительно-восстановительные потенциалы для некоторых полуреакций:



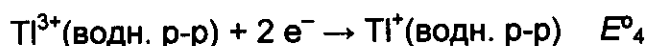
Константа равновесия реакции



равна  $K_1 = 0.459$ .

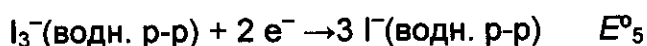
При решении этой задачи везде примите температуру  $t = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

а) Вычислите окислительно-восстановительные потенциалы 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-аниона(ов).

Фамилия: \_\_\_\_\_ (латинскими буквами)

Код: UA-

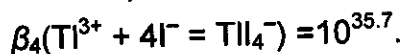
Среди возможных эмпирических формул есть одна, которая отражает состав двух разных изомеров. Приведите её.

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

Более устойчивый изомер:

Уравнение реакции изомеризации:

Положение равновесия изомеризации можно сместить с помощью комплексообразования. Общая константа устойчивости комплекса



- с) Напишите уравнение реакции, которая протекает при добавлении избытка KI к раствору более устойчивого изомера иодида таллия. Рассчитайте константу равновесия ( $K_2$ ) этой реакции.

Уравнение реакции:

Расчет:

$K_2$ :

Фамилия: \_\_\_\_\_ (латинскими буквами)

Код: UA-

При добавлении к раствору более устойчивого изомера сильного основания образуется чёрный осадок. После удаления из состава осадка всей воды 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: