

40-я Международная
химическая олимпиада

Теоретический тур

17 июля 2008 г.

Будапешт, Венгрия

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:

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

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{ячейки}}^\circ$$

Постоянная
Планка:

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

Уравнение
Нернста:

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

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:

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

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																	18
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 -

Задание 1

6 баллов

Вопрос	1a	1b	1c	1d	Задание 1
Очки	4	2	8	8	22

В колбе находится разбавленный водный раствор кислоты. Этикетка на колбе 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.

- a) Напишите формулы четырех кислот, растворы которых могли бы находиться в колбе, если известно, что при разбавлении водных растворов этих кислот в 10 раз значение рН меняется на 1.
- b) Мог ли в колбе находиться разбавленный раствор серной кислоты? Поставьте галочку в нужной клетке. Если «да», то рассчитайте рН раствора.
Для серной кислоты определено значение $pK_{a2} = 1.99$.
- c) Мог ли в колбе находиться разбавленный раствор уксусной кислоты? Если «да», то рассчитайте рН раствора.
Для уксусной кислоты $pK_a = 4.76$.
- d) Мог ли в сосуде находиться раствор ЭДТА (этилендиаминтетрауксусной кислоты)? Если «да», рассчитайте молярную концентрацию кислоты (*c*). При решении задачи можете использовать разумные упрощающие приближения.
Для ЭДТА $pK_{a1} = 1.70$, $pK_{a2} = 2.60$, $pK_{a3} = 6.30$, $pK_{a4} = 10.60$.

Решение

Это – довольно простая задача на расчет кислотно-основных равновесий. Она основана на том, что в разбавленных растворах сильные кислоты диссоциируют практически нацело, а в очень разбавленных растворах надо учитывать автопротолиз воды.

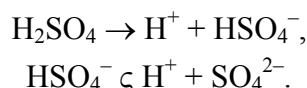
a) В разбавленных растворах сильные кислоты диссоциируют практически нацело, поэтому для одноосновных кислоты концентрация ионов водорода равна исходной концентрации кислоты:



Условие про разбавление в 10 раз необходимо для того, чтобы отличить сильные кислоты от очень разбавленных слабых: при разбавлении сильных кислот в 10 раз концентрация ионов водорода уменьшается в 10 раз и pH возрастает на 1.

Ответ: HCl, HBr, HNO₃, HClO₄.

b) Разбавленная серная кислота диссоциирует полностью по первой ступени и частично по второй:



За счет второй ступени концентрация ионов водорода в любом случае превышает исходную концентрацию кислоты:

$$[\text{H}^+] > c(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

Правильный ответ – «Нет», поэтому pH считать не нужно.

с) При разбавлении степень диссоциации увеличивается, поэтому очень разбавленная уксусная кислота – сильный электролит. При очень сильном разбавлении для расчета pH необходимо учитывать диссоциацию воды.

Запишем систему уравнений для расчета pH. Она включает выражения для константы диссоциации уксусной кислоты и ионного произведения воды, а также уравнение материального баланса по уксусной кислоте и уравнение баланса зарядов:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 10^{-4.76} \quad (1)$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (2)$$

$$[\text{H}^+] = c(\text{CH}_3\text{COOH}) = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}] \quad (3)$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] \quad (4)$$

Из уравнений (2) и (4) выразим концентрацию ацетат-ионов через [H⁺]:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] - \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} \quad (5)$$

Из этого уравнения и соотношения (3) находим равновесную концентрацию уксусной кислоты:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{H}^+] - [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} \quad (6)$$

Подставляя (5) и (6) в (1), получаем уравнение для расчета [H⁺]:

$$\frac{\left([\text{H}^+] - \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}\right)[\text{H}^+]}{\frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}} = 10^{-4.76},$$

$$[\text{H}^+]^3 - 10^{-14}[\text{H}^+] = 10^{-18.76}.$$

Это уравнение можно решить методом итераций, подбором или вводя вспомогательную переменную: $[H^+] = 10^{-7} + x$. Решение дает: $[H^+] = 5.64 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, $\text{pH} = 6.25$.

Если в кубическом уравнении пренебречь линейным членом, получается: $[H^+] = 5.58 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, $\text{pH} = 6.25$.

Ответ: $\text{pH} = 6.25$.

d) В растворе ЭДТА при обычных концентрациях можно пренебречь третьей и четвертой степенями диссоциации, а также автопротолизом воды. Обозначим ЭДТА через H_2A . Запишем систему уравнений:

$$\frac{[HA^-][H^+]}{[H_2A]} = 10^{-1.70} \quad (1)$$

$$\frac{[A^{2-}][H^+]}{[HA^-]} = 10^{-2.60} \quad (2)$$

$$[H^+] = c(\text{H}_2\text{A}) = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] \quad (3)$$

$$[H^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] \quad (4)$$

Из (3) и (4) следует: $[H_2A] = [A^{2-}]$. Затем перемножим уравнения (1) и (2):

$$[H^+]^2 = 10^{-1.70} \cdot 10^{-2.60},$$

$$c(\text{ЭДТА}) = [H^+] = 10^{-2.15} = 7.08 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

Ответ: $c(\text{ЭДТА}) = 7.08 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

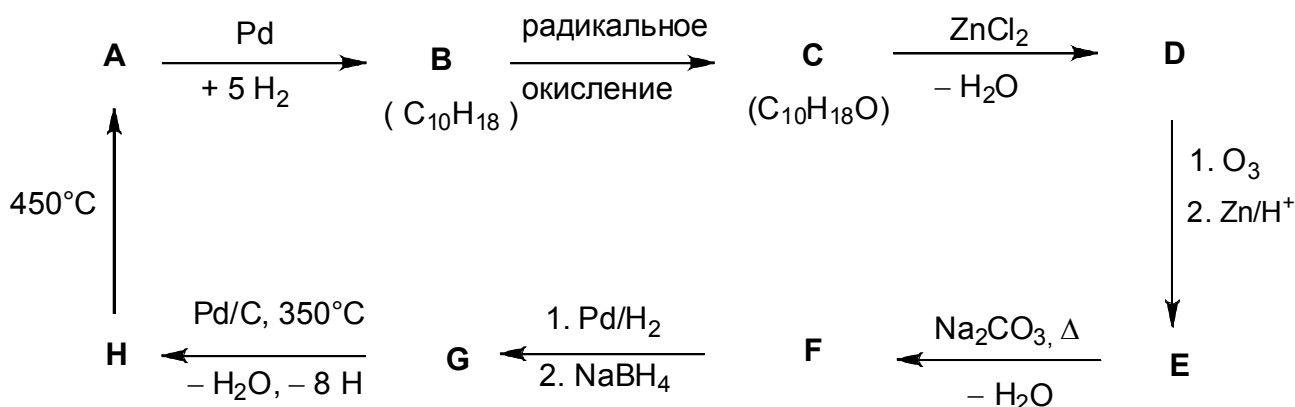
Задание 2

7 баллов

Задание 2

18 очков

Определите структуру соединений **A–H** (без учета стереохимии), исходя из информации, представленной на схеме:



Учтите, что:

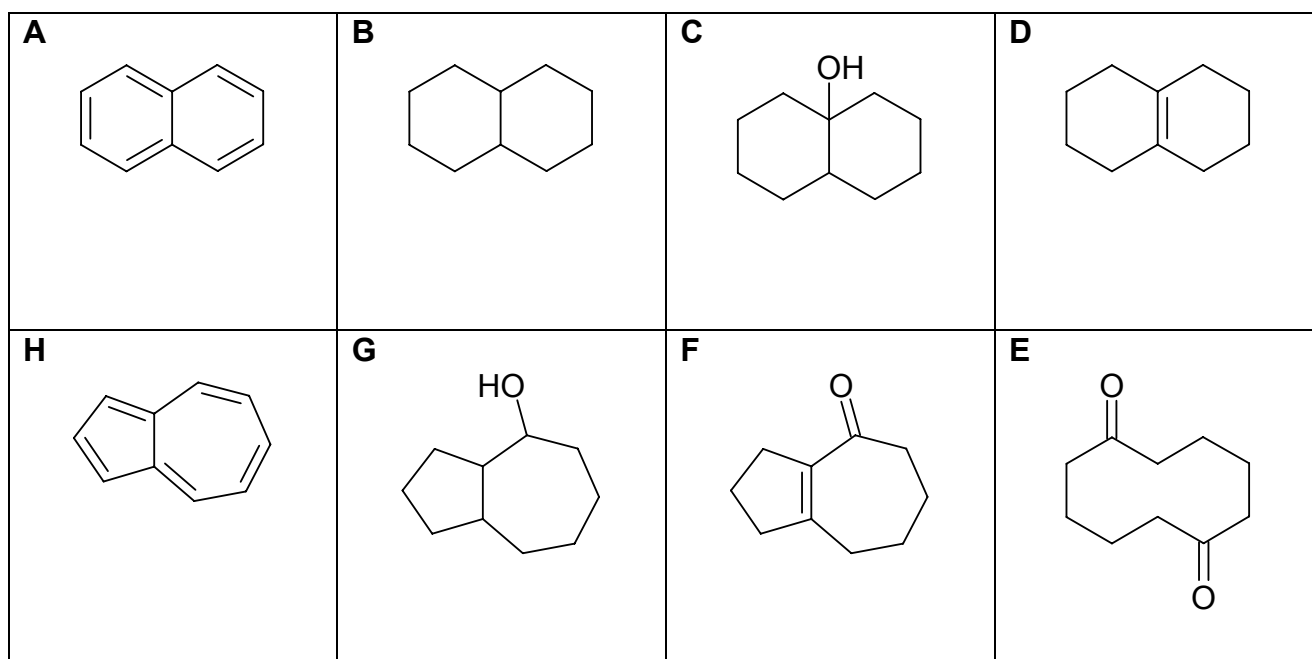
- **A** – широко известный ароматический углеводород.
- Раствор **C** в гексане реагирует с натрием с выделением газа, но **C** не взаимодействует с хромовой кислотой.
- Как **D**, так и **E** содержат только два типа CH_2 -групп (по результатам ^{13}C ЯМР-спектроскопии).
- При нагревании раствора **E** с карбонатом натрия сначала образуется неустойчивый интермедиат, который превращается в **F** в результате дегидратации.

Решение

Относительно простая, но изящная органическая цепочка, в которой зашифрован синтез azulena из нафталина.

Если по результатам гидрирования определить брутто-формулу **A**, то получится $\text{C}_{10}\text{H}_{18} - 5\text{H}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_8$. Широко известный ароматический углеводород, имеющий такую брутто-формулу, – нафталин. Тогда **B** – декалин. При окислении **B** формально присоединяет один атом кислорода. Так как продукт окисления **C** реагирует с натрием в гексане, он имеет подвижный протон, который находится, скорее всего, в составе OH -группы. Определить ее положение можно по реакции с хромовой кислотой: окислению в данных условиях не подвергается только третичный спирт. Далее, при дегидратации **C** возможно образование двух изомеров, отличающихся положением двойной связи. При этом наиболее стабильным будет изомер, имеющий полностью замещенную двойную связь, что подтверждается данными ^{13}C

ЯМР спектроскопии. Его озонлиз приводит к образованию симметричного дикетона, который в щелочной среде вступает во внутримолекулярную конденсацию с последующим отщеплением воды (получается непредельный кетон **F**). Далее в **F** последовательно восстанавливают двойную связь (Pd/H_2) и карбонильную группу до спиртовой (NaBH_4). При этом образуется предельный бициклический спирт **G**, который при нагревании в присутствии Pd/C ароматизуется с образованием азулена **H**.



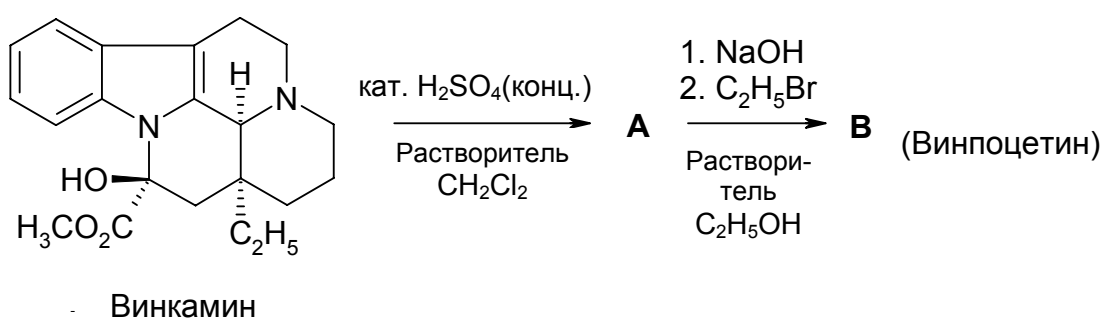
Задача особых проблем у российской команды не вызвала, практически все получили за нее полный балл.

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 **A** до **F**) – энантиомерно чистые.

- Элементный состав **A**: С 74.97%, Н 7.19%, N 8.33%, О 9.55%.
- **B** имеет 3 других стереоизомера.

а) Изобразите структуры интермедиата **A** и Винпоцетина (**B**).

Для описания любого лекарства необходимо исследовать пути его метаболизма. Так, были обнаружены четыре соединения, каждое из которых образуется непосредственно из Винпоцетина **B**: вещества **C** и **D** образуются в результате реакций гидролиза или гидратации, а вещества **E** и **F** являются продуктами окисления.

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: С 72.11%, Н 7.15%, N 7.64%, О 13.10%.
- Одной из стадий в образовании **E** из **B** является электрофильная атака.
- Вещество **D** образуется из **B** регио- и стереоселективно.

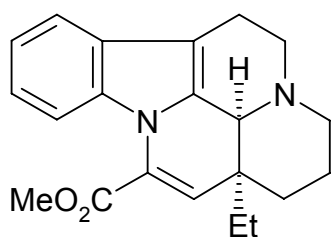
- b) Изобразите по одной *возможной* структуре для каждого из соединений **C**, **D**, **E** и **F**.
- c) Изобразите ту резонансную структуру **B**, которая объясняет региоселективность образования **D**.

Решение

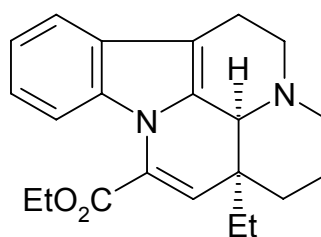
Органическая «угадайка» с элементами стереохимии и биохимии.

a) Элементный состав **A** соответствует брутто-формуле $C_{21}H_{24}N_2O_2$, которая отличается от брутто-формулы винкамина на одну молекулу воды. Очевидно, дегидратации может подвергаться только спиртовая группа, причем реакция может проходить единственным образом. На следующей стадии под действием щелочи протекает омыление сложного эфира с последующей этерификацией натриевой соли.

Количество стереоизомеров **B** не несет дополнительной информации и необходимо лишь для проверки правильности решения. Так, в молекуле **B** присутствует 2 хиральных центра и, соответственно, он имеет 3 стереоизомера (один энантиомер и два диастереомера).



A



B

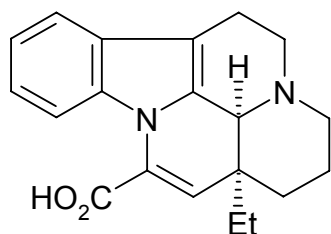
Эта часть задачи не вызвала особых затруднений.

b) Реакция гидролиза **B** может протекать по сложноэфирной группе, при этом образуется карбоновая кислота. В то же время, присоединение воды может происходить по двойной связи, что приведет к образованию спирта. Значит, **C** и **D** – это карбоновая кислота и спирт. По условию, **C** намного кислее **D**, и, таким образом, **C** – это кислота, а **D** – спирт.

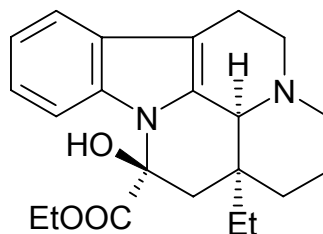
Направление гидратации **B** рассмотрено в вопросе c). Также его можно определить исходя из числа стереоизомеров **D**: в результате реакции появляется только один новый хиральный центр.

Вещества **E** и **F** имеют брутто-формулу $C_{22}H_{26}N_2O_3$. Брутто-формула **B** – $C_{22}H_{26}N_2O_2$. То есть формально произошло присоединение одного атома кислорода. Электрофильной атаке в **B** может подвергаться бензольное кольцо, при этом получается фенол. И действительно, если **E** – фенол, то порядок уменьшения кислотности будет соблюдаться. Вопросы вызывает только положение заместителей в бензольном кольце. Авторами принимались все возможные изомерные фенолы, однако реально гидроксирование протекает в пара-

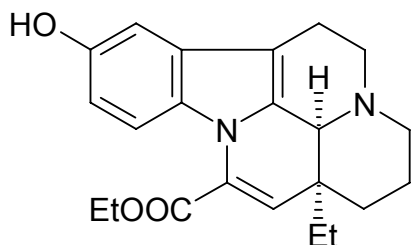
положение по отношению к атому азота. Наконец, по условию **F** не содержит подвижных протонов и является цвиттер-ионом. Кроме того, в **F** появляется новый стереоцентр. На основании этих данных логично предположить, что **F** является N-оксидом. Очевидно, окислению будет подвергаться аминный, а не индольный атом азота.



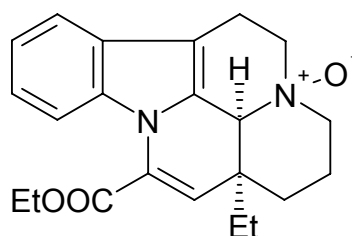
C



D



E

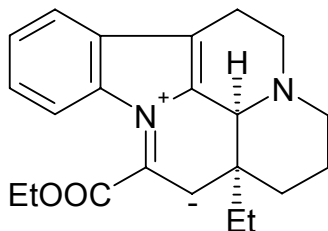


F

Примечание: определить конфигурацию вновь образовавшихся стереоцентров в соединениях **D** и **F** на основании данных задачи нельзя.

Данный пункт вызвал гораздо больше затруднений. Если гидролиз и гидратацию написали многие, то окисление вызвало большие проблемы.

с) Соединение **B** является енамином, и для него возможно существование следующей резонансной формы:



Очевидно, что гидратация начинается с протонирования двойной связи, которое будет проходить преимущественно по атому углерода, имеющему частично отрицательный заряд.

*На данный вопрос ответили все, кто правильно установил структуру **B**.*

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 С–О 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.

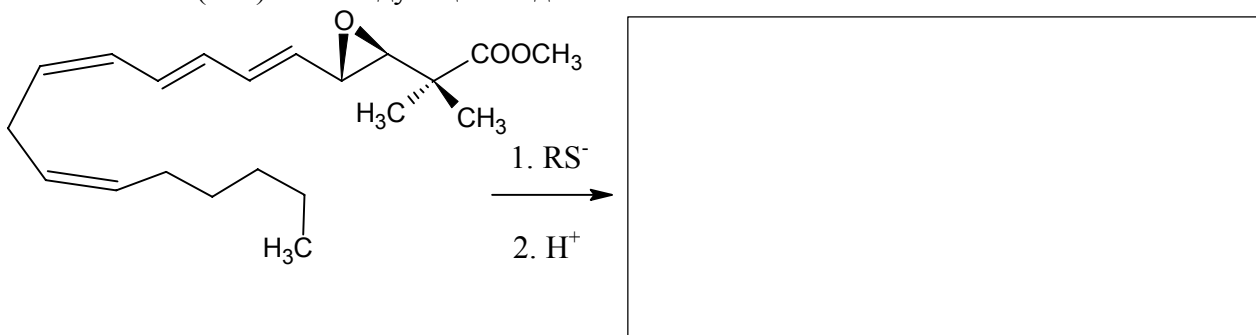
Если раскрытие цикла происходит под действием основания, то преимущественно разрывается наименее стерически затрудненная связь С–О.

При выполнении задания везде указывайте стереохимию. Для обозначения химических связей при описании стереохимии используйте **только** символы   .

a) 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_3 .

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.



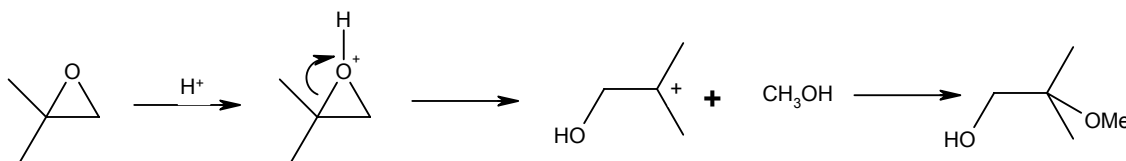
Различные пористые алюмосиликаты кислотной природы также могут выступать катализаторами превращений алкилоксиранов. В этом случае, помимо раскрытия цикла, основным направлением реакции является образование производных 1,4-диоксана. (Диоксан представляет собой шестичленный насыщенный гетероцикл с двумя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

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

Решение

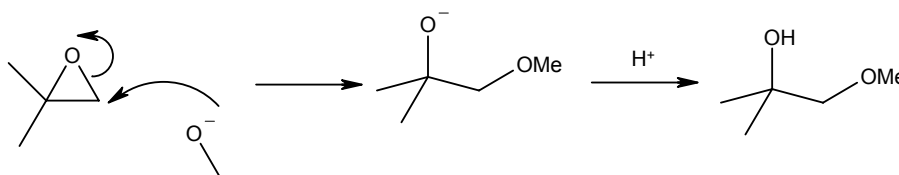
Задача на раскрытие эпоксидного цикла в различных условиях.

а) В кислой среде происходит протонирование атома кислорода и раскрытие эпоксидного цикла с образованием третичного карбокатиона, который затем взаимодействует с метанолом:



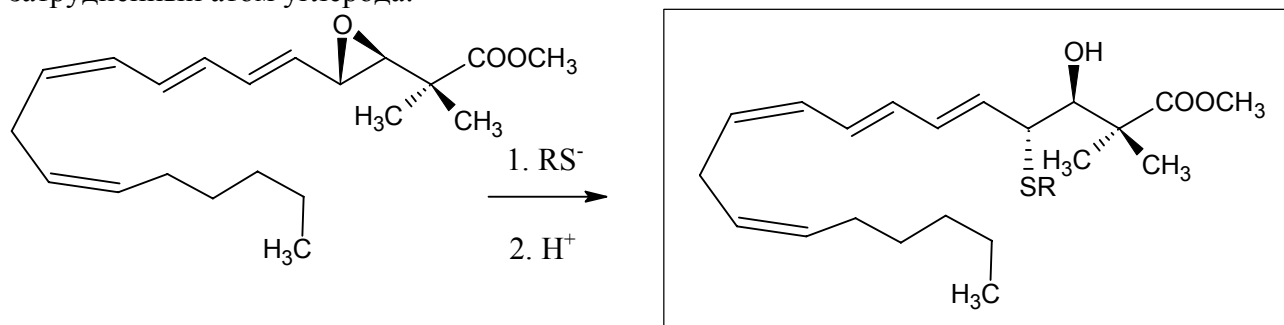
Регіоселективність реакції визначається відносительною стабільністю третичного карбокатиона.

В основній середі відбувається S_N2 -заміщення, атаку піддається найменше стерически затруднений атом вуглецю:



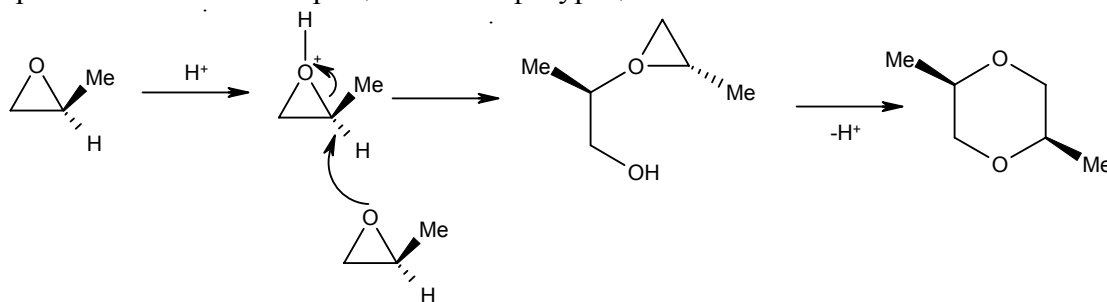
Эта часть задачи не вызвала практически никаких затруднений.

b) Раскрытие происходит по S_N2 -механизму, нуклеофил атакует наименее стерически затрудненный атом углерода:

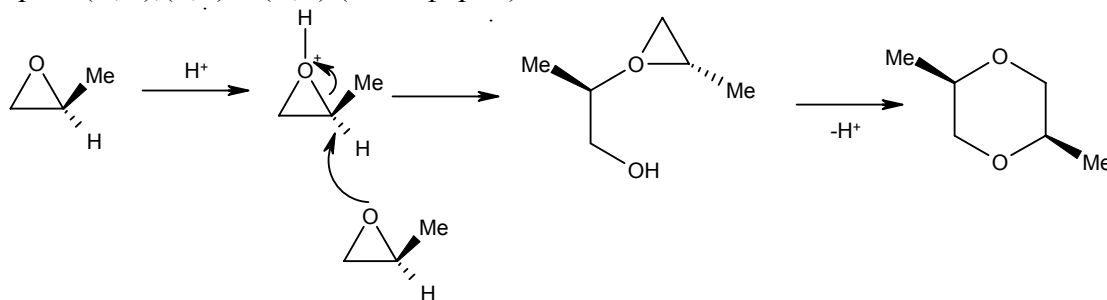


Пункт b) также был решен достаточно хорошо.

c) Сначала, очевидно, происходит протонирование эпоксида по атому кислорода. Однако раскрытый вторичный карбокатион образоваться не может, и далее будет протекать нуклеофильная атака еще одной молекулой эпоксида, при этом атакаться будет наиболее замещенный атом углерода, так как он несет больший положительный заряд. При этом реакция будет протекать с полным обращением конфигурации:



d) В отличие от пункта **c)**, из данного эпоксида может образоваться третичный карбокатион, что, очевидно, приведет к полной рацемизации. Таким образом, возможно образование 3 изомеров: (R,R), (S,S) и (R,S) (мезо-форма).



e) Поскольку реакция протекает через плоский карбокатион и, соответственно, с полной рацемизацией, будут получены те же самые продукты, что и в пункте **d)**.

Если формулы исходных веществ не вызвали практически никаких затруднений, то определение стереохимии и количества продуктов оказалось гораздо сложнее. Многие написали разные продукты для пунктов c) и d).

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 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 **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.

- a) Установите формулы веществ **A – F**
- b) Запишите уравнения реакций, описывающие все процессы, упомянутые в задаче. Расставьте коэффициенты. (Уравнение реакции термического разложения **B** писать не требуется.)

Решение

Очень интересная, творческая задача-«угадайка», сделанная в духе «старых мастеров». Напоминает лучшие задачи первых химических олимпиад. При решении подобных задач немаловажную роль играет интуиция.

Скорее всего, **A** и **B** – соли, причем, судя по кислотности раствора, соль **A** образована слабой кислотой, а соль **B** – слабым основанием.

A и **B** реагируют между собой с образованием осадка **C**, а другой продукт реакции, остающийся в растворе, разлагается без образования твердого остатка, следовательно, это – соль аммония. Итак, **B** – соль аммония. Реакция **B** с **D** в водном растворе приводит к появлению характерного запаха, поэтому раствор **D** – щелочь. С другой стороны, **D** образуется при нагревании **A** в отсутствие воздуха, следовательно **D** – щелочной или щелочно-земельный оксид. Тогда **E** – карбонат.

При нагревании оксида **D** на воздухе образуется пероксид **F**. Соотношение молярных масс карбоната и пероксида позволяет определить, какой металл входит в их состав. Пусть формулы пероксида и карбоната – XO_2 и XCO_3 ($X - M^{2+}$ в случае щелочно-земельного или $2M^+$ щелочного металла), тогда:

$$\frac{X + 32}{X + 60} = 0.858,$$

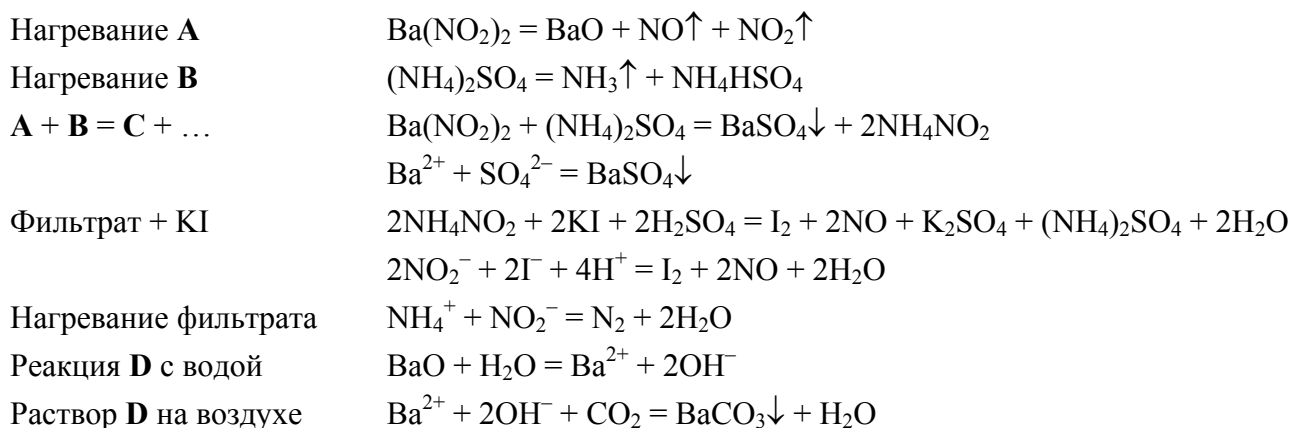
откуда $X = 137$, в состав веществ входил барий. Итак, **D** – BaO , **E** – $BaCO_3$, **F** – BaO_2 . Оба катиона, входящие в состав **A** и **B**, известны. Определим анионы.

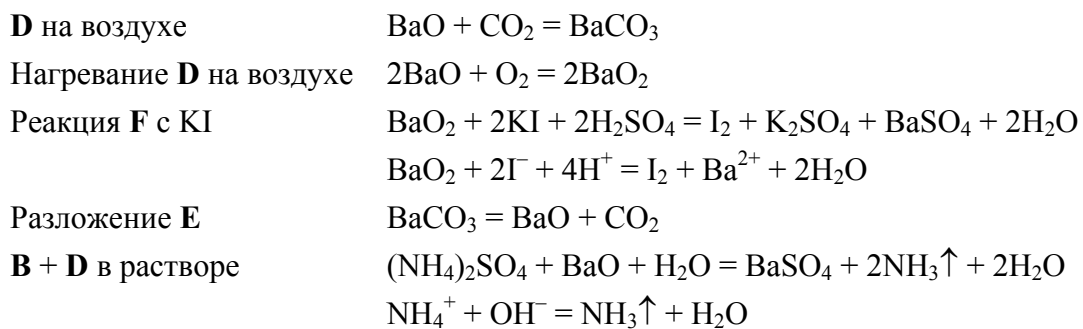
Анион, входящий в состав **A**, – окислитель (реакция с KI) и остаток слабой кислоты (pH раствора $\approx 8.5-9$), к тому же соль **A** растворима. Всем этим условиям удовлетворяют нитрит NO_2^- или гипохлорит ClO^- . Для точного определения используем количественные соотношения: $A + B = C \downarrow + \dots$ Рассмотрим сначала нитрит бария. Пусть формула осадка **C** – BaY , тогда:

$$\frac{137 + 2 \cdot 46}{137 + Y} = \frac{20.00}{20.35},$$

$Y = 96$ – это сульфат, SO_4^{2-} . Таким образом, искомые соли – нитрит бария $Ba(NO_2)_2$ и сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$.

Уравнения реакций:





Ответ: **A** - $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$, **B** - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, **C** - BaSO_4 , **D** - BaO , **E** - BaCO_3 , **F** - BaO_2 .

Задание 6

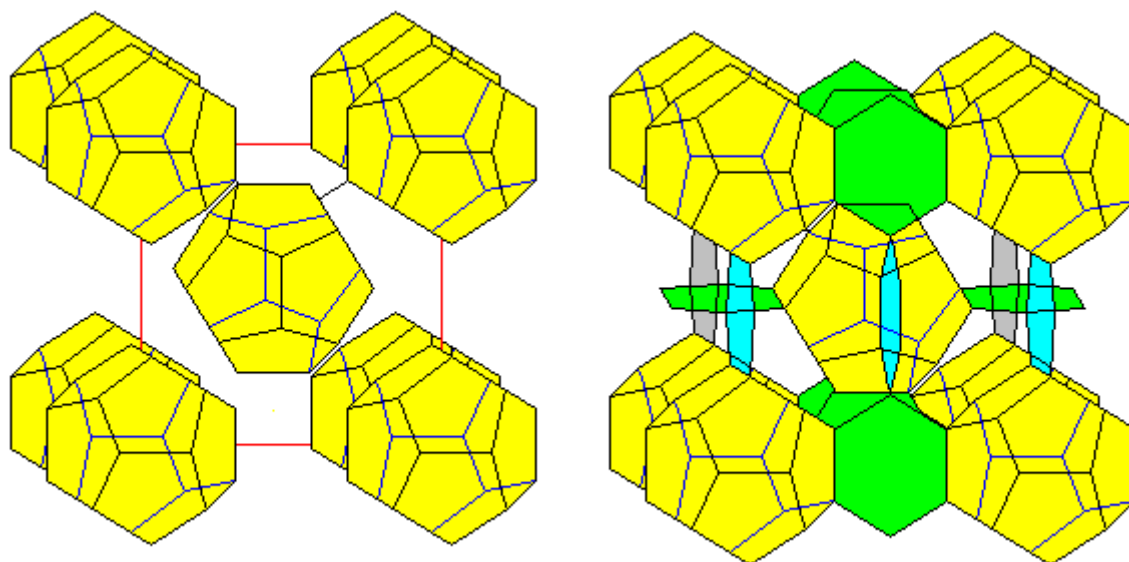
7 баллов

Вопрос	6a	6b	6c	6d	6e	6f	6g	Задание 6
Очки	3	5	3	6	6	12	10	45

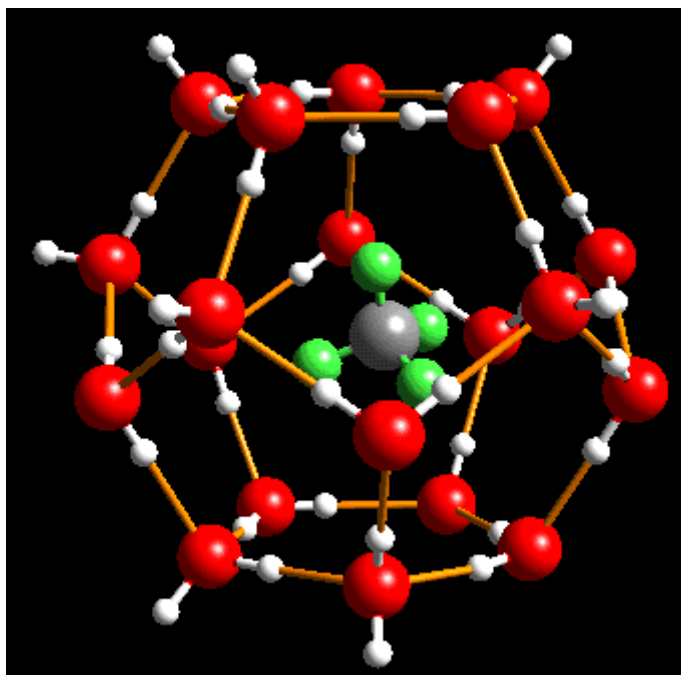
При пропускании газообразного хлора через охлажденную почти до температуры замерзания воду выделяется хлопьевидный зеленоватый осадок. Похожие осадки образуются и для других газов, таких как метан или инертные газы.

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. В виде подобных клатратов в глубинах Мирового океана содержатся огромные запасы природного газа.

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, соединяющие додекаэдры между собой. Длина ребра элементарной ячейки для обоих веществ равна 1.182 нм.



В структуре этих клатратов существуют два типа пустот – внутри додекаэдров (**A**) и между ними (**B**). Пустоты типа **A** меньше по размерам. Пустот типа **B** приходится 6 штук на каждую элементарную ячейку.



Молекула метана в пустоте типа А

- Сколько пустот типа А приходится на каждую элементарную ячейку?
- Сколько молекул воды приходится на каждую элементарную ячейку?
- Если в каждой пустоте будет находиться одна молекула «гостя», каким будет отношение числа молекул воды к числу молекул гостя?
- Гидрат метана, полученный при температурах 0-10 °С, имеет состав, описанный в пункте (с). Рассчитайте плотность клатрата.
- Плотность гидрата хлора равна 1.26 г/см³. Рассчитайте отношение числа молекул воды к числу молекул "гостя" в этом клатрате.

Определите, какие пустоты заполнены хлором в кристалле гидрата хлора. Отметьте 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)
Н	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**.

Рассмотрим следующие процессы



g) Определите знаки термодинамических молярных величин для этих реакций при 4 °С. В каждой строчке поставьте –, 0 или +.

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

Решение

Очень хорошая, логически грамотно выстроенная задача, в которой сочетаются элементы кристаллохимии и химической термодинамики. Показана связь структуры со свойствами кристаллов.

a) Пустоты типа **A** находятся внутри додекаэдров. В объемно-центрированной кубической ячейке 8 додекаэдров находятся в вершинах куба и один – внутри. Каждая вершина принадлежит совместно 8 кубам, поэтому общее число додекаэдров, приходящихся на одну ячейку, составляет $8 \cdot 1/8 + 1 = 2$.

Ответ: 2.

b) В двух додекаэдрах содержится 40 молекул воды, еще 12 молекул находятся на гранях куба, но каждая грань принадлежит двум кубам. Общее число молекул воды на одну ячейку: $20 \cdot 2 + 12 \cdot 1/2 = 46$.

Ответ: 46.

с) В ячейке содержится 6 пустот типа **B** и 2 пустоты типа **A** (вопрос (а)), всего 8 пустот. Отношение вода / гость = 46 / 8.

Ответ: 46 / 8.

д) В одной элементарной ячейке содержится 46 молекул H_2O и 8 молекул CH_4 общей массой $46 \cdot 18.016 + 8 \cdot 16.042 = 957.1$ а.е.м. Делим эту массу на объем ячейки:

$$\rho = \frac{957.1}{\frac{6.02 \cdot 10^{23}}{(1.182 \cdot 10^{-7})^3}} = 0.963 \text{ г/см}^3$$

е) Найдем массу (в а.е.м.), приходящуюся на одну элементарную ячейку:

$$m = 1.26 \cdot (1.182 \cdot 10^{-7})^3 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} = 1253 \text{ а.е.м.}$$

Число молекул хлора на одну ячейку:

$$N(Cl_2) = \frac{1253 - 46 \cdot 18.016}{2 \cdot 35.45} = 5.98 \approx 6$$

Отношение вода / хлор = 46 / 6. Вероятнее всего, молекулы хлора занимают все пустоты типа **B**.

Ответ: 46 / 8. Вариант ответа: «Все **B**».

ф) Молекулы CH_4 умецаются и в пустоты **A**, и в пустоты **B**, а молекулы Cl_2 – только в пустоты **B**.

Минимально возможный радиус пустоты **A** включает радиус молекулы CH_4 (т.е., длину связи C–H) и ван-дер-ваальсов радиус атома H:

$$r(\mathbf{A}) > 77 + 37 + 120 = 234 \text{ пм}$$

Минимально возможный радиус пустоты **B** включает радиус молекулы Cl_2 (половину длины связи Cl–Cl) и ван-дер-ваальсов радиус атома Cl:

$$r(\mathbf{B}) > 99 + 180 = 279 \text{ пм}$$

Чтобы хлор не влезал в пустоты **A**, их радиус не должен превышать 279 пм.

Ответ: $234 \text{ пм} < r(\mathbf{A}) < 279 \text{ пм}$; $r(\mathbf{B}) > 279 \text{ пм}$.

(f) оказался трудным вопросом. Трудности вызвало как совмещение ковалентных и ван-дер-ваальсовых радиусов, так и установление неравенств для радиуса пустот.

g) 1) При температуре выше $0^\circ C$ вода не может самопроизвольно превратиться в лед, поэтому $\Delta G_m(1) > 0$.

2) По условию задачи, клатрат метана образуется самопроизвольно при температурах $0-10^\circ C$, следовательно $\Delta G_m(1) < 0$.

3) Замерзание воды – экзотермический процесс, $\Delta H_m(1) < 0$.

4) При образовании клатрата никакие химические связи не разрушаются, а новые ван-дер-ваальсовы связи между молекулами воды и «гостя» образуются, поэтому теплота выделяется, $\Delta H_m(2) < 0$.

5) При замерзании энтропия всегда уменьшается: $\Delta S_m(1) < 0$.

6) При образовании клатратов число молекул в газовой фазе уменьшается, поэтому энтропия реакции – отрицательная: $\Delta S_m(2) < 0$.

7) При образовании твердого вещества из газа энтропия уменьшается сильнее, чем при образовании твердого вещества из жидкости, следовательно энтропия второй реакции – более отрицательная, чем первой: $\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1) < 0$.

8) Сравним неравенства:

$$\Delta G_m(1) = \Delta H_m(1) - T\Delta S_m(1) > 0 \text{ и } \Delta G_m(2) = \Delta H_m(2) - T\Delta S_m(2) < 0.$$

Вычтем из второго неравенства первое:

$$\Delta H_m(2) - T\Delta S_m(2) - (\Delta H_m(1) - T\Delta S_m(1)) < 0$$

$$\Delta H_m(2) - \Delta H_m(1) < T(\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)) < 0$$

Ответ: +, -, -, -, -, -, -, -.

Эта часть задачи также оказалась трудной, в основном, из-за недостатка времени на размышления.

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 $BaCl_2$.

в) Определите состав кристаллов, выпавших из раствора дитионата натрия, и напишите уравнения двух процессов, которые протекают при их нагревании.

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 $75\text{ }^\circ\text{C}$ в кислой среде.

Для реакции дитионат-иона с бромом был проведен ряд кинетических измерений.

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

В экспериментах была измерена начальная скорость реакции (v_0) при $75\text{ }^\circ\text{C}$.

$[\text{Br}_2]_0$ (ммоль/л)	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6]_0$ (моль/л)	$[\text{H}^+]_0$ (моль/л)	ν_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

- е) Определите порядки реакции по Br_2 , H^+ и $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, запишите кинетическое уравнение и рассчитайте константу скорости.

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

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.

- ф) Приведите формулу частицы, которой соответствует новая полоса поглощения. Напишите уравнение реакции, протекающей в кислом растворе дитионата в отсутствие окислителей.

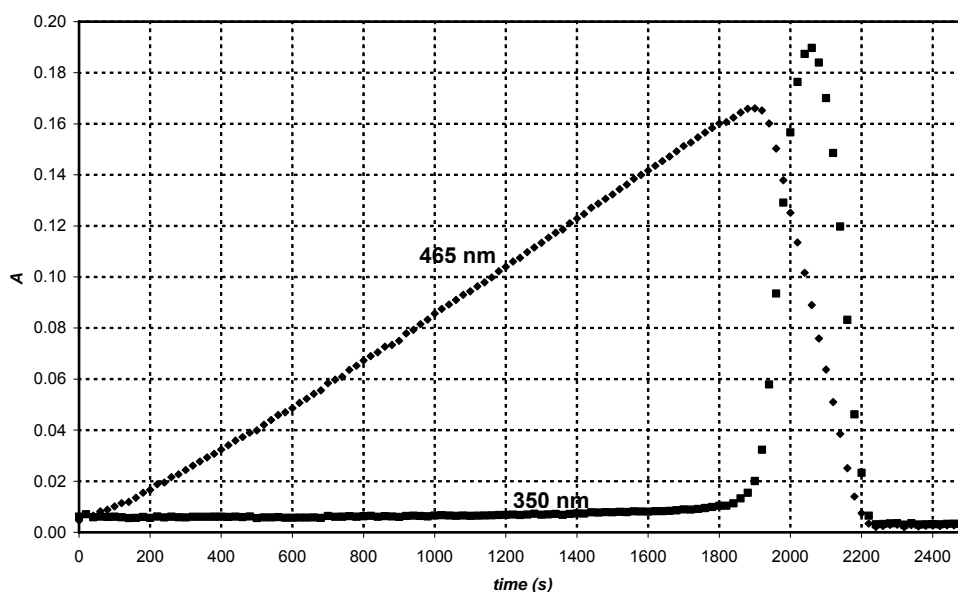
Провели кинетическое исследование этой реакции при температуре 75 °С. Для раствора с начальными концентрациями $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6]_0 = 0.0022$ моль/л, $[\text{H}^+]_0 = 0.70$ моль/л измеряли опти-

ческую плотность при 275 нм. Полученная кинетическая кривая соответствовала первому порядку с периодом полупревращения 10 часов 45 минут.

g) Рассчитайте истинную константу скорости реакции.

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

При окислении дитионат-иона ионом H_4IO_6^- при 75°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 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 .



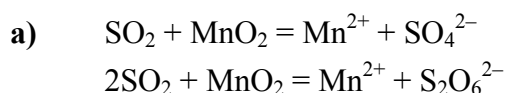
h) Напишите уравнение химической реакции, приводящей к увеличению поглощения при 465 нм, а также уравнение реакции, приводящей к уменьшению поглощения при 465 нм.

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

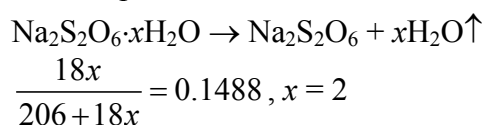
Оцените теоретически ожидаемое отношение наклонов восходящего и нисходящего участков кинетической кривой при 465 нм.

Решение

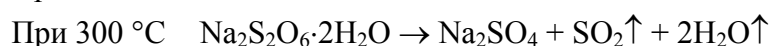
Очень интересная задача, основанная на серьезной научной статье, в которой показано, что кинетика сложных окислительно-восстановительных реакций может описываться простыми уравнениями целого порядка.



с) Дитионат натрия кристаллизуется с молекулами воды. Число молекул воды можно определить по потере массы:



При потере 41.34% массы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ молярная масса твердого продукта составляет $242 \cdot 0.5866 = 142$ г/моль, что соответствует Na_2SO_4 . Уравнения реакций:

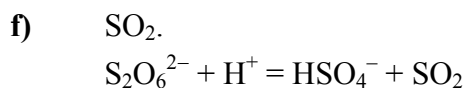


e) Стандартный кинетический анализ позволяет определить порядки реакции по веществам: $\text{Br}_2 - 0$, $\text{H}^+ - 1$, $\text{S}_2\text{O}_6^{2-} - 1$. Кинетическое уравнение:

$$v = k [\text{H}^+] [\text{S}_2\text{O}_6^{2-}]$$

Константа скорости: $k = \frac{v}{[\text{H}^+] \cdot [\text{S}_2\text{O}_6^{2-}]} = 2.56 \cdot 10^{-5} \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$

Выяснилось, что скорость реакции не зависит от концентрации одного из участников – окислителя. Для того, чтобы понять, почему, и выявить механизм реакции, были проведены аналогичные измерения с другими окислителями. Они показали, что механизм и даже значение константы скорости практически не зависят от природы окислителя. Это означает, что в лимитирующей стадии участвуют только ионы H^+ и $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$. Продукты этой лимитирующей стадии определили по УФ спектрам в отсутствие окислителей. Один из продуктов – гидросульфат-ион, а другой продукт поглощает при 275 нм, это – SO_2 .

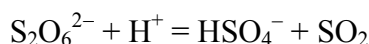


g) В описываемом опыте концентрация ионов водорода намного больше, чем концентрация дитионат-ионов, поэтому в течение опыта $[H^+] \approx \text{const}$, реакция имеет псевдо-первый порядок.

$$\text{Наблюдаемая константа скорости: } k_1 = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = 1.07 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1} = 1.79 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$$

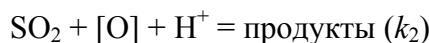
$$\text{Истинная константа скорости: } k_{II} = \frac{k_1}{[H^+]} = \frac{1.79 \cdot 10^{-5}}{0.70} = 2.56 \cdot 10^{-5} \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$$

Эта константа скорости практически не отличается от констант, измеренных в реакциях с окислителями. Это говорит о том, что взаимодействие дитионата с протоном



является лимитирующей стадией во всех реакциях окисления дитионата.

Для доказательства рассмотрим простой двухстадийный механизм



Если промежуточный продукт – SO_2 – медленно образуется и быстро окисляется ($k_2 \gg k_1$), то его концентрация квазистационарна:

$$\frac{d[SO_2]}{dt} = k_1[S_2O_6^{2-}][H^+] - k_2[SO_2][O][H^+] = 0$$

Скорость образования продуктов равна скорости второй стадии:

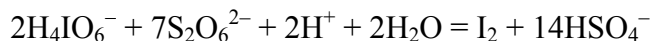
$$v = \frac{d[\text{прод}]}{dt} = k_2[SO_2][O][H^+] = k_1[S_2O_6^{2-}][H^+]$$

Таким образом, общая скорость реакции не зависит от концентрации и природы окислителя.

h) Для анализа механизма окисления дитионата ионом $H_4IO_6^-$ были использованы спектрофотометрические измерения. По оптической плотности можно определить концентрацию веществ в различные моменты времени, в частности, максимальные концентрации частиц I_2 и I_3^- .

$$c_{\max}(I_2) = \frac{A_{\max}}{\epsilon l} = \frac{0.167}{715 \cdot 0.874} = 2.67 \cdot 10^{-4} \text{ М},$$

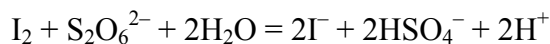
что составляет ровно половину от начальной концентрации $H_4IO_6^-$. Это означает, что сначала весь $H_4IO_6^-$ восстановился до I_2 :



После того, как кривая поглощения I_2 начинает идти на убыль, растет поглощение I_3^- , то есть I_2 восстанавливается до I^- , который затем превращается в I_3^- .

$$c_{\max}(I_3^-) = \frac{A_{\max}}{\epsilon l} = \frac{0.19}{11000 \cdot 0.874} = 1.98 \cdot 10^{-5} \text{ М},$$

что на порядок меньше концентрации иода. Триодид-иона образуется мало, поэтому в уравнении реакции его не учитываем:



Иод образуется из H_4IO_6^- практически с постоянной скоростью: реакция имеет псевдо-нулевой порядок, так как концентрации $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ и H^+ значительно превышают концентрацию H_4IO_6^- . Ожидаемое время равно максимальной концентрации, деленной на скорость:

$$t_{\max} = 7 \frac{c_{\max}}{k[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}] \cdot [\text{H}^+]} = 7 \frac{2.65 \cdot 10^{-4}}{2.56 \cdot 10^{-5} \cdot 0.0519 \cdot 0.728} = 1920 \text{ с.}$$

Коэффициент 7 – это стехиометрическое соотношение между $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ и I_2 .

Восходящий и нисходящий участки на кривой поглощения I_2 – практически линейные. Скорость расходования $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ на обоих участках – одинаковая, но разное стехиометрическое соотношение между $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ и I_2 (см. приведенные в этом пункте уравнения реакций):

$$\frac{(d[\text{I}_2]/dt)_{\text{восх}}}{(d[\text{I}_2]/dt)_{\text{нисх}}} = \frac{-\frac{1}{7}(d[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}]/dt)}{d[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}]/dt} = -\frac{1}{7}$$

(h) – самая творческая и трудная часть задачи. Она требует умения интерпретировать экспериментальные данные и делать теоретические предсказания. Из российской команды на эти вопросы правильно ответил только один человек.

Ответы:

c) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

e) $\text{Br}_2 - 0, \text{H}^+ - 1, \text{S}_2\text{O}_6^{2-} - 1. v = k [\text{H}^+] [\text{S}_2\text{O}_6^{2-}], k = 2.56 \cdot 10^{-5} \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с}).$

f) SO_2 .

g) $k_{\text{II}} = 2.56 \cdot 10^{-5} \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с}). \text{S}_2\text{O}_6^{2-} + \text{H}^+ = \text{HSO}_4^- + \text{SO}_2$

h) $t_{\max} = 1920 \text{ с.}$ Отношение наклонов: $-1/7$.

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 химик Z обнаружил, что при длительном УФ-облучении подкисленного водного раствора CeCl_3 образуются маленькие пузырьки газа. В отсутствие облучения пузырьки не появлялись.

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

Сначала он откалибровала хлорид-селективный электрод, используя два раствора NaCl разной молярной концентрации, и получил следующие результаты:

c_{NaCl} (моль/л)	E (мВ)
0.1000	26.9
1.000	-32.2

- a) Выведите формулу, связывающую молярную концентрацию хлорид-ионов в неизвестном растворе и электродный потенциал (E).

В спектрофотометрических измерениях Z определил молярный коэффициент поглощения для Ce^{3+} ($\varepsilon = 35.2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) при 295 нм.

- 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).

Z приготовил раствор, содержащий 0.0100 моль/л CeCl_3 и 0.1050 моль/л HCl , поместил его в кварцевую колбу и начал облучать светом 295 нм. HCl не поглощает при 295 нм.

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

Перед проведением количественных измерений Z пропустил газ, выделившийся при облучении, через тщательно нейтрализованный раствор метилоранжа. Ни цвет раствора, ни интенсивность окраски не изменились даже через сутки.

- с) По данным этого эксперимента можно исключить возможность образования некоторых газов при облучении подкисленного раствора CeCl_3 . 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. Z получил 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^+ .

На следующий день Z использовал для облучения раствора источник монохроматического света (254 нм) с мощностью 0.0500 Вт. Он пропустила свет через кварцевую кювету длиной 5 см, заполненную тем же самым подкисленным раствором CeCl_3 , который он изучал до этого. Он измерил молярный коэффициент поглощения для Ce^{3+} ($\epsilon = 2400 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) при 254 нм.

- ф) 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 см^3 . Сосуд связан с прецизионным манометром и зажигающим устройством. Z заполнил сосуд сухим аргонном, давление которого составило 102165 Па, и начал облучение раствора. Через 18.00 часов облучения давление в сосуде достигло 114075 Па. Температура системы равна $22.0 \text{ }^\circ\text{C}$.

- г) Рассчитайте количество вещества газов, собранных в сосуде.

Затем Z выключил источник света и включил 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.

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

Решение

А вот это – самая бестолковая из всех задач в комплекте. Она плохо выстроена логически, в ней много лишней информации, ненужных или банальных вопросов. Формулировки вопросов способны запутать школьников – не случайно именно эта задача вызвала наибольшие трудности при переводе.

Эксперименты по измерению электродного потенциала и поглощения раствора не дают практически никакой информации для интерпретации опытов по фотолизу раствора.

Решение этой задачи мы приводим лишь для полноты картины. Мы ограничимся только ответами или краткими указаниями.

a) $[Cl^-] = 10^{\frac{E(мВ) + 32.2}{59.1}} \text{ М.}$

b) $[Ce^{3+}] = \frac{A_{295\text{ нм}}}{35.2} \text{ М.}$

c) $[Ce^{3+}] = 0.0100 \text{ М} \Rightarrow A_{295\text{ нм}} = 0.352$

$$[Cl^-] = 3 \cdot 0.0100 + 0.1050 = 0.135 \text{ М} \Rightarrow E = -32.2 + 59.1 \cdot \lg \frac{1}{0.135} = 19.2 \text{ мВ}$$

d) Газы, которые исключаются по данным эксперимента, проявляют либо окислительно-восстановительные, либо кислотно-основные свойства в растворе. Возможные варианты – O₃, Cl₂, HCl.

e) Очевидно, что, с учетом погрешности эксперимента, ни одна из концентраций не изменяется – правильный ответ 0 для всех трех ионов.

Те, кто провел численные расчеты и указал в ответе конкретные, хотя и малые значения скорости, получили нулевые отметки.

f) Оптическая плотность раствора: $A = \epsilon lc = 2400 \cdot 5 \cdot 0.01 = 120$

Доля пропущенного света: $I / I_0 = 10^{-120} = 0$

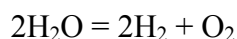
Доля поглощенного света: 100%

В этом вопросе единственная опасность – перепутать пропущенный и поглощенный свет.

г) Разница давлений создается газами, образующимися при фотолизе раствора:

$$\nu(\text{газов}) = \frac{pV}{RT} = \frac{(114075 - 102165) \cdot 68 \cdot 10^{-6}}{8.314 \cdot 295} = 3.3 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

Очевидно, что при облучении разложилась вода и образовались H_2 и O_2 в стехиометрическом соотношении 2:1:



Один из российских школьников предложил уравнение:

$2\text{Ce}^{3+} + 2\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Ce}^{4+} + 3\text{H}_2 + \text{O}_2$, которое также было засчитано за правильное.

h) После поджигания в сосуде, кроме аргона, содержится жидкая вода. Прецизионный манометр измеряет давление ее паров, которое равно $(104740 - 102165) = 2575$ Па.

Если облучение проводить в течение 24 часов вместо 18, то водорода и кислорода образуется больше, но после поджигания они превратятся в воду, давление паров которой не зависит от ее количества и будет тем же самым, что и в 18-часовом опыте. Правильный ответ – 104740 Па.

Это – единственный интересный вопрос в данной задаче. На него правильно ответило очень мало школьников.

i) Количество разложившейся воды равно 2/3 от общего количества газов:

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = 2.2 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

Количество поглотившихся фотонов:

$$\nu(\text{фот.}) = \frac{E_{\text{погл.}}}{E_{\text{мол.}}} = \frac{Wt}{\left(\frac{hcN_A}{\lambda}\right)} = \frac{0.0500 \cdot 18 \cdot 3600}{\frac{6.63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}{254 \cdot 10^{-9}}} = 6.87 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Квантовый выход: $\varphi = 2.2 \cdot 10^{-4} / 6.87 \cdot 10^{-3} = 0.032$.

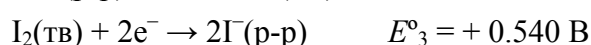
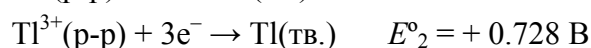
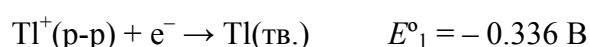
В качестве правильного ответа принимался также квантовый выход по водороду, 0.016.

Задание 9

6 баллов

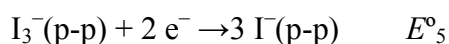
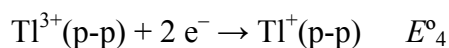
Вопрос	9a	9b	9c	9d	Задание 9
Очки	12	21	15	9	57

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 $I_2(тв.) + I^-(p-p) \rightarrow I_3^-(p-p)$ равна $K_1 = 0.459$. При решении этой задачи используйте табличную температуру $T = 298 \text{ К}$.

- a) Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал для следующих полуреакций:



- b) 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.

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.

Положение равновесия изомеризации можно сместить с помощью комплексообразования. Общая константа образования комплекса по реакции $Tl^{3+} + 4I^- \rightarrow TlI_4^-$ равна $\beta_4 = 10^{35.7}$.

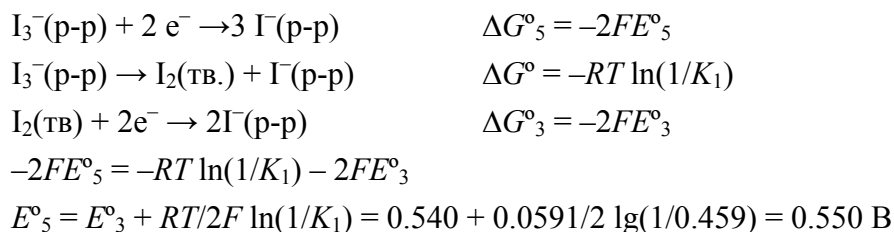
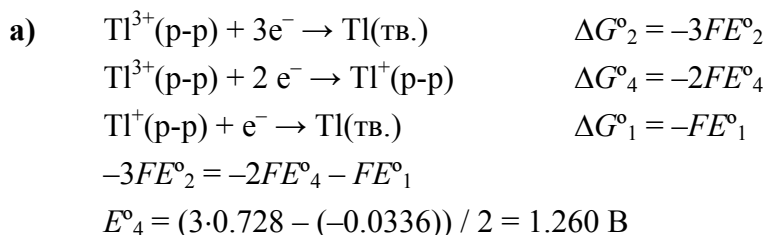
- с) Напишите уравнение реакции, протекающей в результате прибавления избытка KI к раствору более стабильного изомера иодида таллия. Рассчитайте константу равновесия (K_2) этой реакции.

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).

- д) Определите эмпирическую формулу этого вещества. Приведите соответствующие расчеты. Напишите уравнение реакции его образования.

Решение

Довольно стандартная задача на технику электрохимических вычислений. Главная проблема в ней – не запутаться со знаками и стандартными состояниями.

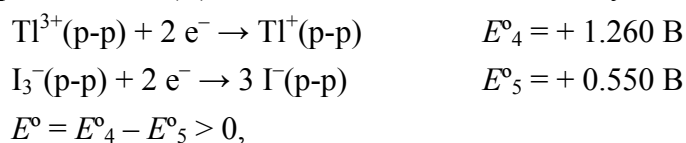


Ответ: 1.260 В, 0.550 В.

- б) TlI , TlI_3 , TlI_5 , TlI_7 , TlI_9 .

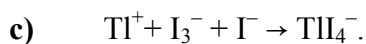
Формуле TlI_3 соответствуют два изомера: $\text{Tl}^{3+}(\text{I}^-)_3$ и Tl^+I_3^- .

Для определения относительной устойчивости изомеров найдем стандартную ЭДС реакции изомеризации $\text{Tl}^{3+}(\text{I}^-)_3 \rightarrow \text{Tl}^+\text{I}_3^-$. Она состоит из двух полуреакций:

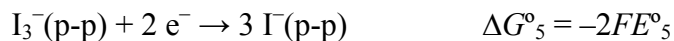


следовательно реакция протекает самопроизвольно. Более устойчив изомер Tl^+I_3^- .

Уравнение реакции изомеризации: $\text{Tl}^{3+} + 3\text{I}^- = \text{Tl}^+ + \text{I}_3^-$.



Эту реакцию можно осуществить в три стадии:



Константа равновесия выражается через ΔG° суммарного процесса:

$$K = \exp\left(-\frac{2FE_4^\circ - 2FE_5^\circ - RT \ln \beta_4}{RT}\right) = 10^{35.7} \exp\left(\frac{2 \cdot 96485 \cdot (0.550 - 1.260)}{8.314 \cdot 298}\right) = 4.83 \cdot 10^{11}$$

Ответ: $4.83 \cdot 10^{11}$.

В этом вопросе много промежуточных вычислений, в которых сложно не запутаться, поэтому абсолютно правильно константу равновесия рассчитал только один российский школьник.

d) Пусть формула вещества Tl_aX_b . Массовая доля таллия:

$$0.895 = \frac{204.4a}{204.4a + Xb},$$

откуда $Xb = 24a$. Это уравнение имеет решение: $X = 16$ (кислород), $b = 3$, $a = 2$. Формула вещества – Tl_2O_3 . Уравнение реакции его образования:

