

**ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ**  
**ДЛЯ СТУДЕНТОВ 1 И 2 КУРСОВ**  
**28 апреля 2022 г.**

**Задача №1**

Рассчитайте параметр  $a$  элементарной кристаллической ячейки и оцените межъядерное расстояние в NaCl (кр.), исходя из того, что его плотность равна  $2,165 \text{ г/см}^3$ . КЧ ( $\text{Na}^+$ ) = 6, КЧ ( $\text{Cl}^-$ ) = 6. При решении задачи учтите, что в кубической кристаллической решетке на элементарную ячейку приходится 1 атом; в объемно-центрированной кубической (ОЦК) – 2 атома, в гранецентрированной кубической (ГЦК) – 4 атома, в гексагональной плотноупакованной (ГПУ) – 6 атомов **(10 баллов)**

*Решение.*

1) NaCl соответствует ГЦК. Следовательно, на 1 элементарную ячейку приходится 4 атома.

2) Найдем число элементарных ячеек в  $1 \text{ см}^3$ :

$$N_{\text{яч}} = \frac{N_A \cdot \rho}{M_{\text{ме}} \cdot \text{число атомов в элементарной ячейке}} =$$
$$= \frac{6,022 \cdot 10^{23} \cdot 2,165}{58,4428 \cdot 4} = 5,577 \cdot 10^{21}$$

3) Найдем объем единичной ячейки

$$V_{\text{яч}} = \frac{V_{\text{кристалла}}}{N_{\text{яч}}} = \frac{1}{5,577 \cdot 10^{21}} = 1,793 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3.$$

4) Ячейка кубическая, следовательно, ребро ячейки, т.е. параметр  $a$  равен

$$a = \sqrt[3]{V_{\text{яч}}} = \sqrt[3]{1,799 \cdot 10^{-22}} = 5,6389 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 5,6389 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,56389 \text{ нм}$$

5) Межъядерное расстояние – это половина параметра  $a$ , т.е.  $0,2819 \text{ нм}$

**Задача №2**

Квантовый выход фотохимического разложения ацетона по реакции  $(\text{CH}_3)_2\text{CO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO}$  монохроматическим светом на длине волны  $365 \text{ нм}$  составил  $0,14$ . Найдите, общее давление и парциальное давление угарного газа в реакторе после реакции. Условия проведения эксперимента: исходное кол-во ацетона  $0,001 \text{ моль}$ ,  $V_{\text{реактора}} = 28 \text{ см}^3$ , интенсивность направляемого светового потока  $I = 0,00512 \text{ Дж/с}$ , пары ацетона поглощают  $90,5 \%$  света, время облучения  $8 \text{ часов}$  при температуре в реакторе  $70^\circ\text{C}$ . **(15 баллов)**

*Решение.*

1) Найдем энергию одного кванта света:

$$E_{\phi} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{365 \cdot 10^{-9}} = 5,446 \cdot 10^{-19} \text{ Дж.}$$

2) Общая световая энергия, которая была поглощена ацетоном

$$E_a = I \cdot \eta \cdot \tau = 0,00512 \cdot 0,905 \cdot 8 \cdot 3600 = 133,448 \text{ Дж.}$$

3) Найдем количество фотонов, поглощенных веществом

$$n_{\phi} = \frac{E_a}{E_{\phi} \cdot N_A} = \frac{133,448}{5,446 \cdot 10^{-19} \cdot 6,023 \cdot 10^{23}} = 4,07 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

4) Квантовый выход, т.е. отношение числа образовавшихся частиц к числу

поглощенных фотонов, равен  $\Phi = \frac{n_a}{n_{\phi}}$ , тогда количество

прореагировавшего ацетона будет равно  $n_a = \Phi \cdot n_{\phi} = 4,07 \cdot 10^{-4} \cdot 0,14 = 5,7 \cdot 10^{-5}$  моль.

5) Согласно уравнению реакции  $(\text{CH}_3)_2\text{CO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO}$ :

$$n_{\text{(вещества после реакции)}} = n_{\text{(оставшийся ацетон)}} + n_{\text{(этан)}} + n_{\text{(CO)}} =$$

$$= 0,001 - 5,7 \cdot 10^{-5} + 2 \cdot (5,7 \cdot 10^{-5}) = 0,001057 \text{ моль}$$

б) Найдем давление в реакторе после реакции:

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{0,001057 \cdot 8,31 \cdot 343}{28 \cdot 10^{-6}} = 107600 \text{ Па} = \mathbf{107,6 \text{ кПа}}$$

$$P_{\text{CO}} = \frac{n(\text{CO})}{n_{\text{(смеси)}}} \cdot P_{\text{общ}} = \frac{0,00057}{0,001057} \cdot 107600 = 5802 \text{ Па}$$

### Задача №3

1) Вычислите энергию кристаллической решётки бромида серебра(I), используя следующие данные:

$$\Delta H_f^\circ (\text{AgBr}_{(к)}) = -100,32 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{испарения}} (\text{Br}_{2(ж)}) = 30,90 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{атомизации}} (\text{Ag}_{(к)}) = 275,88 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{диссоциации}} (\text{Br}_{2(г)}) = 192,28 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{ионизации}} (\text{Ag}_{(г)}) = 727,32 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{сродства к электрону}} (\text{Br}_{(г)}) = -347,30 \text{ кДж/моль}$$

Примечание: Энергия кристаллической решётки – количество энергии, которое необходимо затратить, чтобы перевести 1 моль ионного кристаллического соединения в газообразные ионы.

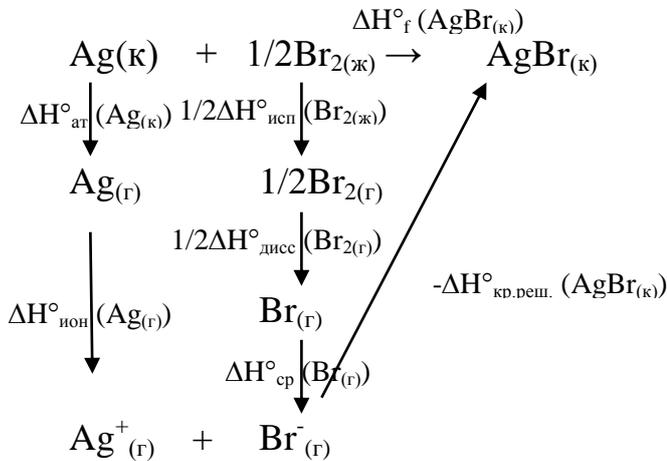
2) Под действием света соединения серебра образуют наноразмерные частицы, свойства которых отличаются от свойств массивного металла. В частности, при уменьшении размеров частиц происходит уменьшение значений стандартных электродных потенциалов. Для исследования электрохимических свойств нанокластеров серебра можно составить следующий гальванический элемент:  $\text{Pt} | \text{Ag}_{10(\text{тв. нанокластеры})} | \text{Ag}^+(0,01 \text{ М}) || \text{AgBr}_{(\text{нас. р-р})} | \text{Ag}_{(\text{тв.})}$ , э.д.с. которого равна 0,138 В. Рассчитайте значение стандартного электродного потенциала нанокластеров  $\text{Ag}_{10}$ .

$$(E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,799 \text{ В}, T = 298,15 \text{ К}, K_s^\circ(\text{AgBr}) = 5,3 \cdot 10^{-13}).$$

**(20 баллов)**

Решение:

- 1) Для вычисления энергии кристаллической решётки бромида серебра(I) можно составить следующую циклическую диаграмму и определить  $\Delta H^\circ_{\text{кр.реш.}}(\text{AgBr}_{(\text{к})})$ :



Тогда:

$$\Delta H^\circ_f(\text{AgBr}_{(\text{к})}) = \Delta H^\circ_{\text{ат}}(\text{Ag}_{(\text{к})}) + \Delta H^\circ_{\text{ион}}(\text{Ag}_{(\text{г})}) + 1/2\Delta H^\circ_{\text{исп}}(\text{Br}_{2(\text{ж})}) + 1/2\Delta H^\circ_{\text{дисс}}(\text{Br}_{2(\text{г})}) + \Delta H^\circ_{\text{ср}}(\text{Br}_{(\text{г})}) - \Delta H^\circ_{\text{кр.реш.}}(\text{AgBr}_{(\text{к})})$$

$$-100,32 = 275,88 + 727,32 + 30,9/2 + 192,28/2 - 347,3 - \Delta H^\circ_{\text{кр.реш.}}(\text{AgBr}_{(\text{к})})$$

$$\Delta H^\circ_{\text{кр.реш.}}(\text{AgBr}_{(\text{к})}) = 868,11 \text{ кДж/моль}$$

$$E_{\text{кр.реш.}}(\text{AgBr}_{(\text{к})}) = 868,11 \text{ кДж/моль}$$

- 2) Схема гальванического элемента:



$$\text{Э.д.с.} = \Delta E = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}}$$

$$E_{\text{катода}} = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,0591 \lg \sqrt{K_s(\text{AgBr})} = 0,8 + 0,0591 \lg \sqrt{5,3 \cdot 10^{-13}} = 0,437 \text{ В}$$

$$E_{\text{анода}} = E^\circ(10\text{Ag}^+/\text{Ag}_{10}) + 0,0591 \lg 0,01 = E^\circ(10\text{Ag}^+/\text{Ag}_{10}) - 0,118 \text{ В}$$

Тогда,

$$0,138 = 0,437 - E^\circ(10\text{Ag}^+/\text{Ag}_{10}) + 0,118$$

$$\text{Откуда } E^\circ(10\text{Ag}^+/\text{Ag}_{10}) = 0,417 \text{ В}$$

$$\text{Ответ: } E^\circ(10\text{Ag}^+/\text{Ag}_{10}) = 0,417 \text{ В}$$

#### Задача №4

Химическая цепь составлена из полуэлементов:

- а) серебряного электрода, электрохимически покрытого слоем бромида серебра и заполненного 0,01 н. раствором бромида калия;  
б) водородного электрода ( $P(\text{H}_2) = 1 \text{ атм.}$ ), содержащего раствор лимонной кислоты  $\text{H}_3\text{A}$ .

Измеренное значение ЭДС цепи составило 311 мВ при 298,15 К.

Используя уравнения в концентрационной форме, рассчитайте: концентрации всех форм лимонной кислоты –  $\text{H}_3\text{A}$ ,  $\text{H}_2\text{A}^-$ ,  $\text{HA}^{2-}$  и  $\text{A}^{3-}$ ; общую (аналитическую) концентрацию кислоты в растворе, моль/л.

В расчетах используйте справочные данные:  $K_s^\circ(\text{AgBr}) = 5,3 \cdot 10^{-13}$ ;  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,799 \text{ В}$ ; ступенчатые константы кислотности  $\text{H}_3\text{A}$ :  $K_1 = 7,4 \cdot 10^{-4}$ ;  $K_2 = 2,2 \cdot 10^{-5}$ ;  $K_3 = 4,0 \cdot 10^{-7}$ .

**Ответ:**  $[\text{H}_3\text{A}] = 0,135 \text{ М}$ ;  $[\text{H}_2\text{A}^-] = 0,010 \text{ М}$ ;  $[\text{HA}^{2-}] = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ ;  $[\text{A}^{3-}] = 8,8 \cdot 10^{-10} \text{ М}$ ;  $C(\text{H}_3\text{A}) = 0,145 \text{ М}$ .

#### Задача №5

Простое вещество вступает в реакцию с хлором при температуре красного каления. На рисунке приведён фрагмент масс-спектра продукта реакции, соответствующий области молекулярного иона. Какое соединение проанализировано? Сколько стабильных изотопов имеет элемент простого вещества? Какова их распространённость (в молярных долях)?

Справочные данные: хлор имеет два стабильных изотопа с молярными долями  $x(^{35}\text{Cl}) = 0.7576$  и  $x(^{37}\text{Cl}) = 0.2424$ .

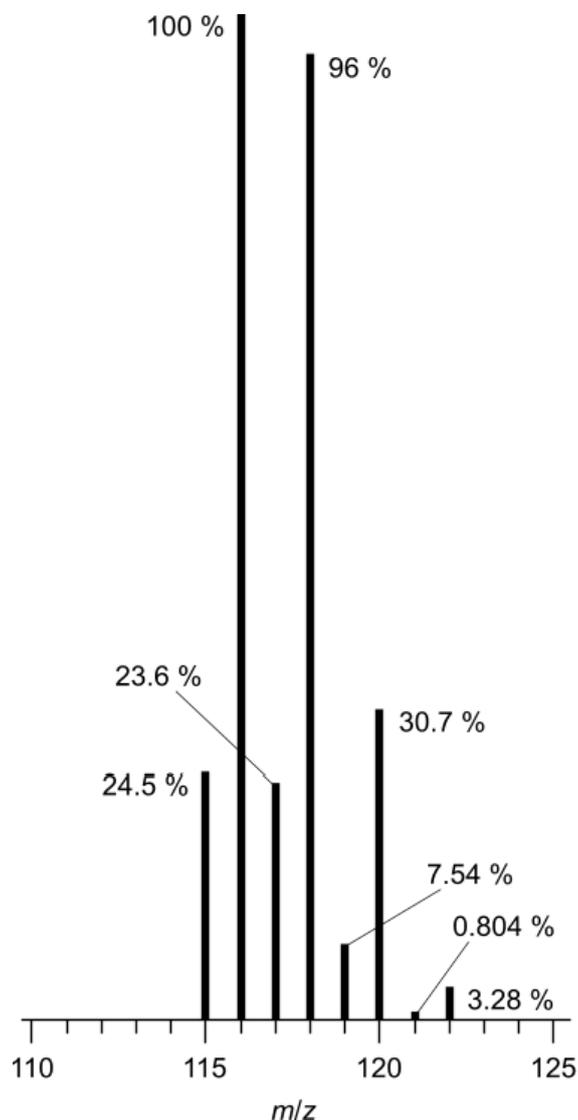
**15 баллов**

**Решение:**

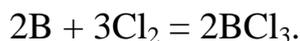
1. Определим по спектру молекулярную массу продукта:

$$M = \frac{\sum I_i M_i}{\sum I_i} = \frac{24.5 \cdot 115 + 100 \cdot 116 + \dots}{24.5 + 100 + \dots + 3.28} = 117.3.$$

(То, что это значение близко к 117 обнаруживается визуально!)



Попробуем подобрать формулу. Допустим, состав молекулы  $\text{ECl}_n$ . Тогда при  $n = 1$  молекулярная масса элемента должна быть  $117.3 - 35.5 = 81.8$ . К этому значению близка масса брома, однако, во-первых, всё-таки разница в две единицы довольно значительна, во-вторых, хотя хлорид брома  $\text{BrCl}$  и существует, но он нестабилен и при указанных условиях образоваться не может. При  $n = 2$  молекулярная масса элемента  $117.3 - 2 \cdot 35.5 = 46.3$ , вариантов нет; при  $n = 3$  масса  $117.3 - 3 \cdot 35.5 = 10.8$ , что соответствует бору. Можно рассмотреть варианты с другими формулами, например,  $\text{E}_2\text{Cl}_n$ , но ничего подходящего не обнаруживается. Выходит, речь идёт о хлорировании бора:



2. Проанализируем изотопные пики. Их восемь, подряд от  $m/z = 115$  до 122. Минимальное значение  $m/z = 115$  должно соответствовать иону, состоящему из самых лёгких изотопов. Тогда номинальная молекулярная масса самого лёгкого изотопа бора будет равна  $115 - 3 \cdot 35 = 10$ . И аналогично для самого тяжёлого изотопа бора:  $122 - 3 \cdot 37 = 11$ . Получается, бор имеет только два изотопа:  $^{10}\text{B}$  и  $^{11}\text{B}$ .

3. Проведём отнесение пиков соответствующим изотопным составам. С первым и последним пиками уже всё ясно, им соответствуют частицы  $^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}_3^+$  и  $^{11}\text{B}^{37}\text{Cl}_3^+$ . Перечислим все частицы с их номинальными массами:

115	$^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}_3^+$	116	$^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_3^+$
117	$^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}^+$	118	$^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}^+$
119	$^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2^+$	120	$^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2^+$
121	$^{10}\text{B}^{37}\text{Cl}_3^+$	122	$^{11}\text{B}^{37}\text{Cl}_3^+$

Таким образом, каждому пику отвечает единственный состав, что существенно упрощает задачу. Вдобавок, в молекуле имеется только один атом бора. А это значит, что интенсивность пика  $I_{m/z}$  прямо пропорциональна молярной доле соответствующего изотопа (без показателей степеней и биномиальных коэффициентов!). Этот вывод подтверждается при внимательном рассмотрении рисунка: интенсивность любого чётного пика больше интенсивности предыдущего, причем, похоже (это легко проверить!), что отношение этих интенсивностей постоянно.

Итак, получаем систему уравнений:

$$\frac{x(^{11}\text{B})}{x(^{10}\text{B})} = \frac{I_{\text{четн}}}{I_{\text{четн}-1}},$$

$$x(^{10}\text{B}) + x(^{11}\text{B}) = 1$$

Для точного расчёта изотопного распределения вычислим среднее арифметическое всех четырёх отношений интенсивностей (4.075).

$$x(^{10}\text{B}) = 1/(4.075 + 1) = 0.197,$$

$$x(^{11}\text{B}) = 1 - 0.197 = 0.803.$$

## Задача №6

Гексацианоферрат(II) калия («жёлтая кровавая соль») и гексацианоферрат(III) калия («красная кровавая соль») – известные аналитические реагенты на ионы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ , соответственно. Так, синее окрашивание появляется как при действии на раствор гексацианоферрата(II) калия солью железа(III), так и при действии на раствор гексацианоферрата(III) калия солью железа(II). При этом в зависимости от условий образуются либо синие осадки, либо синие коллоидные растворы (растворимые формы пигментов). Эти пигменты были названы «берлинская лазурь» и «турнбулева синь», и им вначале были приписаны формулы  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  и  $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ , соответственно. Комплексное исследование данных пигментов (элементный анализ, мёссбауэровская спектроскопия, рентгенофазовый анализ, измерение магнитной восприимчивости) впоследствии позволило установить их состав и строение. В частности, было найдено, что в состав растворимых форм входит калий.

1. Изобразите строение растворимых форм пигментов.
2. Оба гексацианоферрата –  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  – комплексы очень прочные (значения  $pK_{\text{H}(1-6)}$  – см. ниже). Объясните высокую прочность гексацианоферратов.
3. Кровавые соли  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  отличаются по величине эффективного магнитного момента как друг от друга, так и от «обычных» солей железа:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (железный купорос) и  $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (железокалиевые квасцы). Вычислите эффективный магнитный момент (спиновую составляющую) 4 указанных соединений в магнетонах Бора\*.
4. Схематически изобразите энергетические диаграммы распределения  $d$ -электронов железа в комплексных ионах  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ;
5. Объясните, почему иодная вода ( $E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 \approx E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^0 = 0,536 \text{ В}$ ) не может окислить сульфат железа(II), но легко окисляет жёлтую кровавую соль до красной. Для этого воспользуйтесь значениями показателей общих констант нестойкости  $pK_{\text{H}(1-6)}([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = 36,9$ ;  $pK_{\text{H}(1-6)}([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}) = 43,9$  и стандартного равновесного потенциала  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,771 \text{ В}$ .

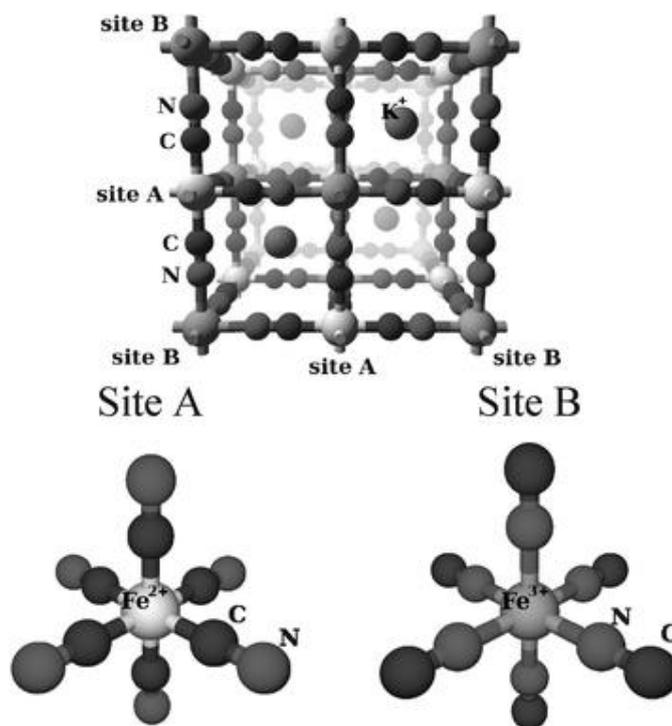
**20 баллов**

*Решение:*

**1** Берлинская лазурь и турнбулева синь, как выяснилось, идентичны. Строение растворимых форм пигментов:

---

\* спиновая составляющая эффективного магнитного момента (в магнетонах Бора  $\mu_{\text{B}}$ ) связана с количеством неспаренных электронов  $N$  приближённой формулой:  $\mu_{\text{эфф}} \approx \mu_{\text{B}} \sqrt{N(N+2)}$ .



**2** Высокая прочность обусловлена  $\pi$ -дативным взаимодействием  $\text{Fe} \rightarrow \text{C} \equiv \text{N}^-$ , в котором принимают участие  $3d$ -электронные пары комплексообразователя и вакантные  $\pi^*$ -орбитали цианидов (цианид-ион –  $\sigma$ -донор и  $\pi$ -акцептор).

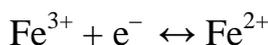
**3** Спиновая составляющая эффективного магнитного момента:

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$\sqrt{24} \mu_{\text{B}} = 4.90 \mu_{\text{B}}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$\sqrt{3} \mu_{\text{B}} = 1.73 \mu_{\text{B}}$	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$\sqrt{35} \mu_{\text{B}} = 5.92 \mu_{\text{B}}$

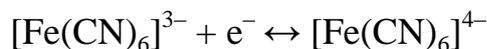
**4** Распределение  $d$ -электронов железа в комплексных ионах:

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$t_{2g}^6 e_g^0$	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$t_{2g}^4 e_g^2$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$t_{2g}^5 e_g^0$	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$t_{2g}^3 e_g^2$

**5** Связь между стандартными потенциалами электродных процессов



и



$$\begin{aligned}
 E_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}^{\circ} &= E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{i(1-6)\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}}}{K_{i(1-6)\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{2.30RT}{F} \lg \frac{K_{i(1-6)\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}}}{K_{i(1-6)\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}} = \\
 &= E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{2.30RT}{F} \left( pK_{i(1-6)\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}} - pK_{i(1-6)\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}} \right) = \\
 &= 0.771 \text{ \AA} + 0.0592(36.9 - 43.9) \text{ \AA} = (0.771 - 0.414) \text{ \AA} = 0.357 \text{ \AA}
 \end{aligned}$$

Комплексообразование ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  с цианидами приводит к смещению равновесного потенциала в отрицательную сторону. Это вызвано относительно более прочным связыванием лигандами  $\text{Fe}^{3+}$  по сравнению со связыванием  $\text{Fe}^{2+}$ .