

УДК 37.016/54

Е. П. Громыко, Т. В. Дикунова, В. С. Ларичева, А. И. Мохов, А. В. Петрушина,
Т. В. Чуйкова, Г. Н. Шрайбман

АНАЛИЗ ЗАДАЧ III ТУРА ВСЕРОССИЙСКОЙ СТУДЕНЧЕСКОЙ ОЛИМПИАДЫ ПО ХИМИИ В КЕМЕРОВСКОМ ГОСУНИВЕРСИТЕТЕ

Впервые КемГУ был включен в программу проведения III тура Всероссийской студенческой олимпиады по химии в ноябре 2002 года (ВСО-2002). При организации III тура ВСО-2004 в октябре нами был учтен опыт предыдущей олимпиады, в том числе замечания и предложения некоторых руководителей команд по уровню, количеству и оценке заданий в баллах.

Особенностью проводимой нами ВСО по химии является ее комплексный характер. Конкурсные задания включали задачи по четырем базовым химическим дисциплинам: общей и неорганической (НХ), аналитической (АХ), органической (ОХ) и физической (ФХ) химии – по 5 задач на каждый раздел. Задачи ВСО-2004 подобраны и составлены преподавателями химического факультета (Е. П. Громыко, А. И. Мохов, Т. В. Чуйкова, Г. Н. Шрайбман). Ниже приведен некоторый анализ содержания и решений задач ВСО-2004.

Неорганическая химия. По общей и неорганической химии составлялись задачи, при решении которых не требовались объемные вычисления. Предпочтение было отдано задачам, требующим анализа условия, понятия сути заданий, задачам с небольшой расчетной частью. Включались задачи (Н-1, Н-2), предполагающие краткий, экономичный и, в то же время, нестандартный путь решения (Н-1). В задачах не использовались в качестве объектов особо редкие, малоизвестные соединения. Для более удобной разбалловки текст задачи включал ряд вопросов (Н-2, Н-3, Н-5). Участник олимпиады в этом случае может получить определенное количество баллов при неполном решении задачи. Кроме того, постановка последовательных вопросов в некотором роде подсказывала путь решения. В ряде случаев (Н-3, Н-5) вопросы содержали дополнительную информацию, помогающую правильно понять задачу.

В решении задач по неорганической химии, как уже упоминалось, участвовал 51 студент (77 %). Такая заинтересованность студентов и показатель победителя (31,5 балла из 37 возможных) свидетельствуют о приемлемой сложности задач по неорганической химии в многопредметной олимпиаде.

Задача Н-1. К горячему раствору серной кислоты (по стехиометрии) прилили раствор кислой соли сернистой кислоты. Масса получившегося раствора оказалась равной массе исходного раствора кислой соли. Каковы концентрации (% по массе) исходных растворов?

Подавляющая часть участников не смогли увидеть краткий способ решения задачи (масса раствора кислоты равна массе оксида серы (IV)). Были предприняты попытки написания уравнения реак-

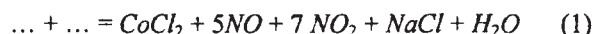
ции в общем виде с учетом масс исходных веществ, продуктов, воды в исходных растворах и образующейся по уравнению реакции. Довольно объемные расчеты приводили к правильному ответу при тщательном учете всех составляющих конечного раствора. Однако в этих случаях наблюдались ошибки из-за недостаточной четкости расчетов. Возможно, краткое решение легче нашли бы химики технологических специальностей, для которых более привычно составление материального баланса «приход-расход». Заметная группа участников приняла при решении, что в результате реакции образуется гидросульфат металла. В этом случае задача не имеет решения. Практически во всех работах отсутствует ответ на вопрос о возможной концентрации исходного раствора гидросульфата металла.

Задача Н-2. При действии в аппарате Киппа соляной кислоты на мрамор, не содержащий примесей, получена газовая смесь с плотностью по водороду 21,4. Для очистки этот газ был пропущен через 2 последовательных поглотителя. При этом суммарная масса растворов в поглотителях не изменилась. Плотность по водороду очищенного газа стала равной 21,85 и не менялась при дополнительных попытках очистки с использованием этих же поглотителей.

1. Какие примеси могут быть в неочищенном и очищенном газах?
2. Растворы каких веществ применяются для очистки CO_2 после аппарата Киппа?
3. Определите состав (% объемных) очищенного газа.
4. Определите состав (% объемных) неочищенного газа.

Третья часть участников неверно указали растворы, применяемые обычно для очистки газа (указывались карбонат натрия, щелочь, фосфорный ангидрид), т. е. указывались такие вещества, которые в принципе не могут использоваться в данном случае. В ряде работ студенты не смогли указать наличие воздуха в примесях. В тех работах, в которых правильно определены компоненты поглотительных растворов, примеси в газовой смеси, правильно рассчитан состав очищенного газа. При расчете состава неочищенного газа (в т.ч. и в лучших работах) при правильном ходе решения наблюдаются отдельные неточности (например, не учтено изменение количества (моль) газа после очистки).

Задача Н-3. Некий комплекс реагирует с кислотой. Приведена правая часть уравнения окислительно-восстановительной реакции, при этом не у всех продуктов проставлены коэффициенты:



Какие вещества являются исходными? Уравняйте реакцию методом электронного баланса. Для каких целей в качественном анализе применяется комплекс? Напишите уравнение реакции. Напишите уравнение реакции получения исходного комплекса. Могли ли образовываться другие продукты при проведении реакции (1)?

При решении этой задачи студентами был допущен ряд ошибок в определении исходного реагента (приводились комплексы кобальта в разной степени окисления, с разными лигандами, с разными координационными числами). Вследствие этого участники не смогли составить уравнение реакции с указанными коэффициентами. В ряде случаев при правильном определении комплекса и подборе коэффициентов уравнения не был составлен электронный баланс. Лишь в исключительных случаях приведено уравнение реакции синтеза комплекса. Типичные ошибки – не учтено, что исходное соединение должно быть простым с устойчивой степенью окисления +2, при синтезе должна быть кислая среда, причем для предотвращения разложения нитрита кислота должна быть слабой. По не вполне понятной причине участники игнорировали последний вопрос задачи – относительно других продуктов реакции.

Задача Н-4. Студент 1-го курса при выводе выражения константы равновесия гомогенной реакции в растворе написал: $3A + 2B = 2D + 2E$

$$\bar{V} = \bar{k} \cdot [A]^3 \cdot [B]^2 \quad (1)$$

$$\bar{V} = \bar{k} \cdot [D]^2 \cdot [E]^2 \quad (2)$$

$$K = \frac{[D]^2 \cdot [E]^2}{[A]^3 \cdot [B]^2} \quad (3)$$

отсюда

Студент 3-го курса заметил, что из этих закономерностей только одна будет соблюдаться, да и то для нее необходимо некоторое уточнение. Две закономерности вообще не будут соблюдаться.

1. Какие закономерности не будут соблюдаться – объясните почему.
2. Почему при неправильных двух закономерностях будет соблюдаться оставшаяся? Какое для нее необходимо уточнение?

При решении задачи участники справились с первым вопросом, правильно применяя понятие механизма реакции, порядка реакции. На второй вопрос – почему при неправильных фактически предположениях при выборе выражения константы равновесия получается правильная закономерность, правильных ответов не было. В некоторых случаях отмечалась необходимость использования активностей в выражении константы.

Задача Н-5. а) При термическом разложении соли серебра получен газ, который может быть: легче и тяжелее смеси озона и криптона; легче и тяжелее смеси азота и циклобутана; б) газ реагирует с раствором NaOH , образуя соли двух кислот; в) если в открытый стакан с раствором одной из этих солей поместить серебро (лучше в порошкообразном ви-

де), металл растворится; г) эта же соль используется в электрохимических производствах.

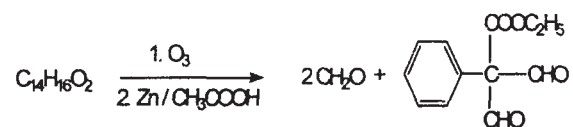
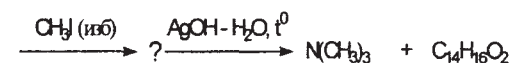
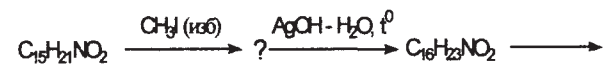
1. Во сколько раз полученный газ тяжелее воздуха согласно условиям пункта (а)? Напишите уравнение реакции разложения соли серебра. 2. Напишите уравнение реакции (пункт б). 3. Напишите уравнение реакции (пункт в). Будет ли растворяться золото в этих условиях? 4. В чем суть применения соли в электрохимическом производстве (пункт г).

Для решения необходимо было знать определенный фактический материал из химии элементов. В работах правильно определен интервал для молярной массы газа – продукта разложения соли. Несмотря на вопросы-подсказки в тексте задачи, во многих работах в качестве соли указывался нитрат серебра. Приводилась реакция с образованием смеси газов, для которой молярная масса не соответствует условиям. Многие участники не смогли четко ответить на вопрос о сути применения цианистых солей в электрохимии (ограничивались указанием об образовании комплекса).

Органическая химия. Подбор задач по разделу ОХ осуществлялся по принципу включения в задачи тех проблем, которые в своей профессиональной деятельности приходится решать химикам-органикам:

1. Планирование стратегии синтеза целевого соединения (задача О-2).
2. Расшифровка структуры органического соединения как химическим путем (О-1) так и с помощью спектральных методов (О-4)
3. Интерпретация механизма химических реакций, не противоречащих химической логике (О-3)
4. Использование профессионального знания и химической интуиции, позволяющее найти практическое применение химическим процессам (О-5).

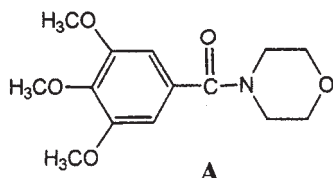
Задача О-1. Установите строение алкалоида $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_2$, обладающего свойствами сильного анальгетика. Деструкция этого алкалоида приводит к следующим продуктам:



Задача была решена большинством тех участников, которые выполняли задания раздела «Органическая химия». «Ключ» решения этой задачи – в расщеплении четвертичных алкиламмонийных оснований по Гофману. Наиболее распространенной ошибкой было отсутствие предположений о циклической структуре, хотя в условиях задачи бы-

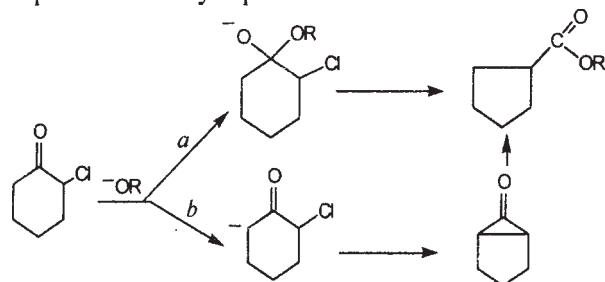
ло упоминание о том, что искомое соединение – алкалоид.

Задача О-2. Предложите способ синтеза *триоксазина А* (морфолид галловой кислоты – *транквилизатор*), исходя из гваякола (2-метоксифенол), морфолина, иодистого метила и необходимых неорганических реагентов.

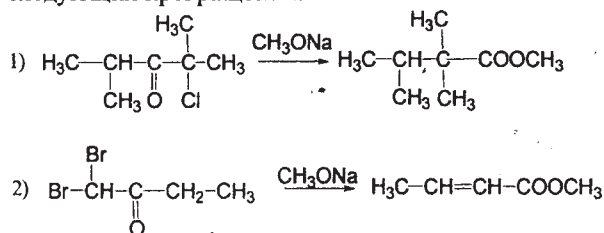


Решение этой задачи, по целевому синтезу сопровождалось наибольшим количеством ошибок, и прежде всего методических. Выяснилось, что большинство участников не владеет методологией «ретро-синтеза», которая уместна при планировании синтеза соединения заданной структуры. При проверке обнаружилось, что не все участники четко знают правила ориентации, не учитывают специфических взаимодействий. Так, например, при проведении карбоксилирования по Кольбе использовался фенолят натрия и не учитывалось, что возможность образования циклического ПС с участием катионов Na делает предпочтительной орто-ориентацию карбоксилирования, для получения пара-изомера следовало использовать фенолят калия. Многие предположения строились на нуклеофильном замещении неактивированного галогена без учета того, что для подобной реакции требуется сильное основание.

Задача О-3. Предположите, как с использованием метода меченых атомов был сделан выбор между двумя механизмами перегруппировки Фаворского в пользу варианта б?



Используя представления о механизме перегруппировки Фаворского, предложите механизмы следующих превращений:



Отрадно отметить, что при решении этой задачи было сделано минимальное количество ошибок, хотя не многие из участников брались за нее. Анализируя задачу можно отметить, что определение механизма – не вполне обычная задача для студентов технических вузов. Ошибочным было предположение о том, что использование алкоголята,

меченного по кислороду, даст возможность дифференцировать два механизма.

Задача О-4. Соединения А и В представляют собой бесцветные жидкости с температурами кипения 106°С и 74°С соответственно. В их ИК-спектрах присутствуют интенсивные полосы поглощения при 1715 см⁻¹ (для А) и 1740 см⁻¹ (для В). Соединение А образует желтый кристаллический осадок при нагревании с йодом в присутствии щелочи, а соединение В дает реакцию «серебряного зеркала» с реактивом Толленса.

В спектре ЯМР-¹H соединения А наблюдаются только два одиночных сигнала с соотношением интегральных интенсивностей 3:1 при δ 1.10 м.д. и 1.95 м.д. По данным масс-спектрометрии молекулярная масса соединения А равна 100. Соединение В также имеет в спектре ЯМР-¹H только два синглета с соотношением интенсивностей 9:1.

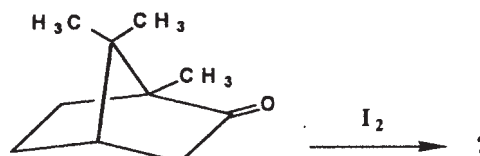
При взаимодействии А и В в присутствии сильного основания образуется соединение С, в спектре ЯМР-¹H которого наблюдаются два синглета и два дублета с константой расщепления J=15 Гц. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов составляет 9:9:1:1, а величины химических сдвигов: δ 1.10 м.д., 1.17 м.д., 6.40 м.д. и 7.00 м.д., соответственно.

1. Определите строение соединений А – С.
2. Напишите уравнения всех указанных реакций.
3. Сделайте заключение о пространственном строении соединения С.
4. Проведите отнесение сигналов в спектрах ЯМР-¹H для всех соединений.

Некоторые студенты, для решения этой задачи, предположили в качестве структуры А – ацетилацетон, этому способствовало случайное совпадение молекулярных масс этих соединений и совпадение интегральных интенсивностей в ПМР спектрах. Однако, продукт конденсации ацетилацетона с триметилуксусным альдегидом должен иметь другой спектр ПМР, соотношение сигналов в котором не совпадает с условиями задачи. Сравните: а) правильный продукт конденсации 9 : 9 : 1 : 1;

б) ошибочный продукт 9 : 3 : 3 : 1.

Задача О-5. В ветеринарной практике для обеззараживания ран часто применяют смесь камфары с кристаллическим йодом. В результате экзотермической реакции значительная часть йода возгоняется и глубоко проникает в ткань, что усиливает антисептическое действие йода.



1. Выскажите предположение о том, какая реакция происходит между камфарой и йодом?
2. Чем обусловлен сильный тепловой эффект этого взаимодействия?

Подсказка! Образующееся в реакции единственное органическое вещество не содержит йода.

Решение задачи по сути могло быть интуитивным: аномально большой тепловой эффект реакции следовало «связать» с образованием аномально устойчивой структуры. В качестве таковой могло быть только ароматическое соединение; йод выполняет функцию дегидрирующего реагента.

К сожалению, эта задача оказалась не решенной (с ней справился только один человек, а предположение об образовании ароматического соединения высказали многие).

Аналитическая химия. Предложенные студентам задания по аналитической химии требовали от участников олимпиады и системности, и оперативности, и гибкости знаний. В силу особенностей и прикладной направленности дисциплины, задач, требующих исключительно «изящного» решения, что часто встречается в неорганической и органической химии, по аналитической химии не предлагалось. В определенной степени они включали вопросы, для ответа на которые необходимо было показать владение стандартными алгоритмами, т. е. все задачи содержали «рутинные» моменты дисциплины. Но, наряду с этим, при решении каждой задачи от студентов требовался нетривиальный, творческий подход, умение видеть связи между разными частями аналитической химии и использовать междисциплинарные связи.

Как показали результаты, именно комбинированный характер предлагавшихся задач вызвал у одних участников затруднения, в результате чего они выбирали для решения задания по другим разделам химии; у других, обращавшихся к заданиям по аналитической химии, решения чаще всего были неполными или имели ошибки. В наших беседах со студентами-участниками они указывали на сложность и громоздкость задач, что, несомненно, будет учтено в будущем.

Наиболее успешно справились с заданиями студенты НГУ и КрасГУ, набравшие по отдельным задачам близкие к максимальным баллы. Можно выделить основные проблемы и ошибки, которые встретились при проверке работ участников, решавших предложенные задачи.

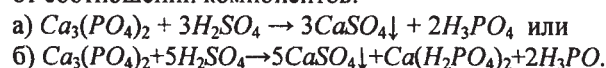
Задача А-1. Рассмотрите возможность титрования 0,20 М раствора соли аммония 0,20 М растворами: а) NaOH в воде; б) этилата натрия в безводном этаноле; в) метилата натрия в безводном метаноле, используя следующие справочные данные: константа автопротолиза воды $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$, этанола $K_{SH} = 8,0 \cdot 10^{-20}$, метанола $K_{SH} = 2,0 \cdot 10^{-17}$; константу ионизации NH_3 принять равной в воде $1,76 \cdot 10^{-5}$, в этаноле – $8,0 \cdot 10^{-10}$, метаноле – $1,0 \cdot 10^{-7}$; диэлектрическая проницаемость воды – 78,5, этанола – 24, метанола – 33.

1. Рассчитайте доли (%) неоттитрованного NH_4^+ при титровании до точки эквивалентности в случаях а) – в) и дайте обоснование выбора наиболее приемлемых условий.
2. Вычислите pH в точках эквивалентности для а) – в).

3. Какие характеристики растворителя являются определяющими при выборе условий титрования с наименьшей погрешностью?

Эта задача соединяет представления о расчетах кислотно-основного равновесия и кислотно-основного титрования. Отличается от «рутинной» предложением выбрать лучшие условия титрования, используя водную и неводные среды. Ориентиром в решении был пункт а) с привычными для студентов условиями, а далее для ответов на вопросы 1 и 2 требовался метод аналогий в решении.

Задача А-2. При получении экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритной муки протекают следующие основные реакции в зависимости от соотношений компонентов:



От направления процесса зависит состав реакционной массы. Контроль процесса осуществляется методом кислотно-основного титрования.

Для анализа отобрали 5,00 см³ фильтрата реакционной массы и разбавили в мерной колбе до 250 см³. На титрование аликвоты 25,00 см³ с метиловым оранжевым израсходовали 14,40 см³ раствора NaOH с $T(NaOH/H_2SO_4) = 0,004901$ г/см³. На титрование такой же аликвоты с фенолфталеином израсходовали 32,80 см³ того же раствора NaOH.

Справочные данные: ΔpH метилового оранжевого 3,1 ÷ 4,4; фенолфталеина – 8,2 ÷ 9,8.

Для H_3PO_4 $pK_{a1} = 2,15$; $pK_{a2} = 7,21$; $pK_{a3} = 12,3$.

1. Установите, при избытке или недостатке H_2SO_4 проводился процесс, в результате которого получена указанная реакционная масса.
2. Вычислите концентрации каждого из компонентов в анализируемой реакционной массе (г/дм³).

В данной задаче требовалось провести расчет результатов титрования в аналитическом контроле производства. Задача казалась несложной, многие пытались ее решить, но единицы смогли распорядиться данными двух титрований и, предварительным осмыслив предлагаемые данные, правильно выбрать химическую систему для расчета и правильно использовать указанную концентрацию.

Задача А-3. Рассчитайте:

1. Концентрацию $[OH^-]$, при которой растворимость $Al(OH)_3$ в его насыщенном растворе минимальна, а также величину минимальной растворимости $Al(OH)_3$.
2. Растворимость $Al(OH)_3$ в 0,100 М KOH.
3. Объем 1,00 М KOH, необходимый для полного растворения 1,00 г $Al(OH)_3$, суспендированного в 100 мл воды.
4. K_{a1} – константу кислотной ионизации гидратированного иона Al^{3+} .

Справочные данные:

Для гидрокомплексов иона Al^{3+} : $\beta_1 = 8,0 \cdot 10^8$; $\beta_2 = 6,3 \cdot 10^{17}$; $\beta_3 = 1,0 \cdot 10^{26}$; $\beta_4 = 1,0 \cdot 10^{33}$. Произведение растворимости $K_s^0(Al(OH)_3) = 1,0 \cdot 10^{-32}$.

Задача сочетает гетерогенное равновесие осадок – раствор и равновесие при комплексообразовании, что характерно для амфотерных гидроксидов.

дов. Вопросы 2–4 полностью в пределах учебной программы. Более сложным является вопрос 1, полный ответ на который требовал использования уравнений баланса и алгебраического подхода к решению с использованием производной. Удивительно то, что именно с вопросом 1 отдельные студенты справились, не дав ответа на несложные вопросы.

Задача А-4. В водном растворе при определенных условиях $Ni(II)$ образует с реагентом R комплекс состава NiR с $\lambda_{max} = 580$ нм (R при этом не поглощает). Установлено, что при $c(R)/c(Ni) \geq 4$ оптическая плотность при 580 нм (A_{580}) прямо пропорциональна концентрации никеля в широком диапазоне концентраций. Измерения показали, что для раствора, содержащего $1,2 \cdot 10^{-5}$ М $Ni(II)$ и $1,0 \cdot 10^{-4}$ М R , $A_{580} = 0,432$, а для раствора, содержащего $1,2 \cdot 10^{-5}$ М $Ni(II)$ и $1,5 \cdot 10^{-5}$ М R , $A_{580} = 0,387$ (относительно нулевого раствора).

По данной методике проведен анализ "вытяжки" из грунта на содержание никеля. Объем раствора "вытяжки" $50,0$ см³. В растворе присутствует устойчивая нефилтруемая взвесь. Поэтому проведены 3 измерения оптической плотности относительно нулевого раствора: $A_1 = A_{580} = 0,760$; $A_2 = A_{620} = 0,180$; $A_3 = A_{680} = 0,120$. Использована кювета с $l = 10$ мм.

1. Рассчитайте величины константы образования комплекса NiR и молярного коэффициента поглощения при 580 нм в условиях методики.
2. Вычислите содержание никеля (мкг) в вытяжке из пробы грунта.

Эта задача в большей степени рассчитана на студентов 4–5 курсов, хотя «олимпиадный» уровень многих участников предполагает знание ими основного закона светопоглощения. Именно его использование в прямом и обратном вариантах требовалось для расчетов и ответа на поставленные вопросы, а также определенный логический подход, что практически удалось сделать отдельным участникам.

Задача А-5. Студенту было поручено изучить возможность применения метода потенциометрического титрования раствором $KMnO_4$ для определения Ti и Fe в шихте, содержащей также Co , Al , Si , W .

В лаборатории руководителя провели пробоподготовку, использовавшуюся в разработанной ранее методике спектрофотометрического определения Fe и Ti в виде хлоридных комплексов $Ti(IV)$ и $Fe(III)$. Навеску шихты $0,5055$ г подвергли окислительному разложению в кислотах, выделили и отфильтровали кремниевую и вольфрамовую кислоты, а фильтрат и промывные воды собрали в мерной колбе и довели водой до 250 см³. Результаты спектрофотометрического анализа (среднее из 3 параллельных) показали содержание Fe в пробе $4,90\%$ ($s = 0,0950$) и Ti – $4,15\%$ ($s = 0,0850$).

Из той же колбы студент после некоторых размышлений и подготовки оборудования провел 3 параллельных титрования раствором $KMnO_4$ с $(1/5 KMnO_4) = 0,0185$ моль/дм³. Для этого он отобрал аликвоты по $50,0$ см³, пропускал их через 3 ко-

лонки с редуктором Джонса ($Zn(Hg)$), собирая раствор и промывные воды в стаканы для титрования и доводя pH до 0. Расход $KMnO_4$ составил:

№ стакана	V_1 (до 1-й т.э.), см ³	$V_{сумм.}$ см ³
1	4,30	8,92
2	4,41	9,00
3	4,34	9,08

Справочные данные: $M(Ti) = 47,90$ г/моль,

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^{\circ} = 1,51 \text{ В};$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} = 0,77 \text{ В};$$

$$E_{TiO_2^{2+}/Ti^{3+}}^{\circ} = 0,10 \text{ В}; \quad E_{Co^{3+}/Co^{2+}}^{\circ} = 1,95 \text{ В};$$

$$E_{Zn^{2+}/Zn^0}^{\circ} = -0,764.$$

1. Какие "размышления" и какое оборудование потребовались студенту? Какие реакции протекали в редукторе Джонса?
2. Рассчитайте потенциал в первой и второй точках эквивалентности.
3. Какие массовые доли Fe и Ti в шихте (%) определил студент по данным титрования?
4. Научный руководитель, видя незначимость расхождений между дисперсиями соответствующих выборочных данных, попросил студента установить, значимо ли отличаются средние результаты определения Ti и Fe по двум методикам. Если значимо, то попытайтесь увидеть, в чем мог ошибиться студент.

$$(t_{0,95}, f=2 = 4,3;$$

$$t_{0,99}, f=3+3-2 = 4,60;$$

$$t_{выч.} = \frac{|x_1 - x_2|}{\sqrt{s^2}} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}.$$

Задача проблемного характера, сочетает окислительно-восстановительное равновесие, потенциометрическое титрование, обоснование возможности выбора аналитического метода, дает новую информацию. Но «размышлять», как этого требовал первый вопрос, вычислять потенциал в двух точках эквивалентности и проводить поэтапные расчеты не рискнул практически ни один из участников олимпиады, к большому сожалению автора.

Физическая химия. Задача Ф-1. Диссоциация молекулярного хлора – процесс эндотермический, диссоциацию можно вызвать как нагреванием, так и действием света. Если свет, который может вызвать диссоциацию хлора, воздействует на смесь хлора и водорода, то образуется хлороводород. В одном из опытов смесь хлора и водорода облучили ртутной УФ-лампой ($\lambda = 253,6$ нм). Лампа расходует 10 Вт, причем газовой смесью, помещенной в стеклянный сосуд, поглощается лишь 2% этой энергии. В течение $2,5$ с облучения образовалось $0,065$ моль хлороводорода. Ответьте на следующие вопросы:

а) При какой длине волны можно ожидать начала диссоциирующего действия света? Какой свет эффективнее: более или менее длинноволновый, чем свет с вычисленной длиной волны?

б) Каков квантовый выход реакции? Почему он столь высок?

в) Выведите уравнение скорости реакции водорода с хлором при следующих условиях: зарождение цепи происходит при поглощении молекулой хлора кванта света, а обрыв цепи происходит по схеме $Cl + Cl = Cl_2$. В стационарном режиме скорость инициирования цепи равна скорости её обрыва. Каковы порядки реакции по I_0 (интенсивность света) и по реагентам. Будет ли зависеть кинетика реакции от толщины облучаемого сосуда?

г) Выведите уравнение скорости для этой реакции в случае термического инициирования; как и в предыдущем случае, скорости инициирования и обрыва цепи равны. Изменятся ли частные порядки реакции в этом случае?

Для решения этой задачи необходимо было знать раздел кинетики – фотохимические реакции. Почти все участники не учли (даже в лучших работах), что скорость инициирования, в случае полного поглощения света, зависит только от интенсивности света и не зависит от концентрации реагента (Cl_2). Отсюда неверно записаны кинетические уравнения и выведено уравнение для скорости реакции водорода с хлором. Никто не отметил, что толщина облучаемого сосуда будет сказываться, если уменьшить ее настолько, что часть света будет проходить через раствор, не успев поглотиться.

Большинство участников пользовались для вывода кинетического уравнения принципом стационарности Боденштейна, правда, некоторые не учли, что концентрацию атомов хлора можно было найти из условия равенства скоростей инициирования и обрыва цепи. Некоторые не увидели разницы между фотохимическим и термическим инициированием, и даже использовали принцип лимитирующей стадии для вывода кинетического уравнения.

Рассчитать правильно квантовый выход реакции удалось 3-4 участникам; большинство же его не рассчитывали. Нет четкого объяснения его столь высокого значения. Трудность вызвал и расчет длины волны, при которой начинается диссоциация хлора. Большинство рассчитывающих длину волны получили ее значение 980 нм, не увидев, что это значение лежит за пределами областей УФ и видимого света.

Задача Ф-2. В замкнутый цилиндрический сосуд диаметром 10 см и высотой 20 см, заполненный доверху этанолом с температурой 0 °С, вставлена трубка диаметром 2 см. Внутри сосуда находится стальная бомба (объемом которой можно пренебречь), содержащая 1,2 г магния и 2 г кислорода под давлением; магний был подожжен с помощью электрического разряда. После завершения реакции и установления теплового равновесия (предполагается, что сосуд окружен термоизоляцией и потерями тепла можно пренебречь) жидкость в трубке поднялась на 5,4 см. Вычислите тепловой эффект реакции горения магния и сравните его со справочным значением, если известно что коэффициент теплового расширения этанола равен 0,0011 град⁻¹, плотность составляет 0,8 кг/л.

Для решения этой задачи необходимо было найти изменение температуры в реакции сгорания,

которое связано с изменением объема. Большинство участников нашли это изменение температуры, используя коэффициент теплового расширения. Все, кто решал задачу, пришли к выводу, что при сжигании магния кислород взят в избытке.

Основные ошибки в некоторых работах: неточные расчеты; небрежное отношение к знакам тепловых эффектов.

Задача Ф-3. Давление газообразного хлора, находящегося в равновесии с тем же самым газом в жидком состоянии, при разных температурах описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$\lg P = -\frac{1052}{T} + 4,443, \text{ где } P - \text{давление газообраз-}$$

ного хлора в атмосферах. В стеклянную вакуумированную ампулу объемом 10 мл, изготовленную из трубки с наружным диаметром 12 мм и толщиной стенок 1 мм, ввели при охлаждении 0,3 г хлора, после чего ампулу запаляли и нагрели до 10 °С.

а) Взорвется ли при этом ампула?

б) Можно ли нагреть её до 100 °С?

в) Изменится ли результат, если для описания реального газа предложить формулу Ван-дер-

$$\text{Ваальса: } (P + n^2 \frac{a}{V^2})(V - nb) = nRT ?$$

Для хлора $a = 6,42 \text{ л}^2 \text{ атм/моль}^2$, $b = 0,0562 \text{ л/моль}$.

Давление, которое может выдержать запаянная стеклянная ампула, приближенно можно оце-

$$\text{нить по формуле Лэйма: } P_{lim} = S \frac{1 - K^2}{1 + K^2},$$

где K – отношение внутреннего диаметра ампулы к внешнему, а $S = 68 \text{ атм}$.

Для решения этой задачи необходимо владеть знаниями по разделу фазовое равновесие: равновесие жидкость – пар. Для большинства участников расчеты по приведенным уравнениям не вызвали затруднений, но анализ полученных результатов не проведен, т. е. участники продемонстрировали отсутствие умения оценить практическое применение уравнения. Никто не заметил того факта, что в первом случае сохранится жидкость в равновесии с паром. Почему-то вызвало затруднения использование уравнения Ван-дер-Ваальса и анализ полученных результатов (во многих случаях ошибочных).

Задача Ф-4. Замкнутый сосуд разделен перегородкой на две равные части. В одной части находится кислород, а в другой – оксид азота (II). Температура 40 °С, давление 100 кПа. После снятия перегородки и установления первоначальной температуры определить: а) давление в сосуде; б) объемный состав смеси, если известно, что образуется газовая смесь с плотностью по водороду, равной 25; в) изменится ли плотность по водороду конечной газовой смеси, если в сосуде увеличить температуру?

Для решения этой задачи достаточно было знания раздела «общая химия». Большинство участников правильно определили равновесный состав

и конечное давление. Можно отметить следующие недостатки и ошибки в некоторых работах:

- неверно обозначены равновесные концентрации;
- не учтена степень димеризации NO_2 ;
- не нашли простой путь решения, а пошли через составление сложных алгебраических уравнений;
- неверно определен тепловой эффект реакции димеризации NO_2 ;
- был сделан неверный вывод о влиянии температуры на плотность по водороду конечной газовой смеси.

Задача Ф-5. Учащимися одного из химических кружков был сделан прибор для электролиза воды. Опыт удался, и они провели количественный эксперимент. А именно: с помощью электролиза проверить число Авогадро. Поступили так: в течение 15 мин пропускали через раствор ток в 0,5 А. За время опыта выделилось 59 мл водорода и 30 мл кислорода. Температура была 22°C , атмосферное давление – 740 мм рт. ст. а) На основании этих данных рассчитайте число Авогадро. Насколько оно отли-

чается от точного значения? б) Улучшится ли результат, если учесть, что собранный газ был влажным?

Эта задача оказалась наиболее привлекательной для большинства, ее решали более половины участников олимпиады. Многими был предложен более краткий путь решения через расчет *моль* электронов. В тех работах, где правильно определено N_A , сделан и правильный вывод о влиянии на результат влажности воздуха, но, как правило, качественно. Произвести точные расчеты удалось примерно 10 % участников. Часть студентов, решавших задачу, не написали реакции электролиза воды, приводили объемы газов к стандартным и нормальным условиям, и дальше записи закона Фарадея не пошли.

К сожалению, жесткие временные рамки олимпиады не позволяют проводить апелляцию, что позволило бы участникам увидеть свои ошибки и недочеты, а также убедиться в объективности оценки.