

Задание теоретического тура РХО-2007 для 11 класса

№11-1-2007респ. Период полураспада радиоактивного изотопа ^{14}C - 5730 лет. При археологических раскопках было найдено дерево, содержание ^{14}C в котором составляет 56% от нормального. Каков возраст дерева? Ответьте также на следующие вопросы:

1. Изложите принцип радиометрического датирования с помощью изотопа ^{14}C
2. Перечислите допущения, которые предполагаются при применении радиометрического датирования? Укажите их недостатки.

№11-2-2007респ. Какой процесс рассматривается в качестве основного процесса кислотно-основного взаимодействия в теории Пирсона? Что положено в основу классификации частиц на «жесткие» и «мягкие»? Классифицируйте нижеприведенные частицы в четыре группы: «жесткие кислоты», «мягкие кислоты», «жесткие основания» и «мягкие основания»: Na^+ , I_2 , OH^- , I^- , BF_3 , Cs^+ , H_2O , H^+ , AlH_3 , I^+ , NH_3 , CO , SO_3 , Fe^0 , CO_3^{2-} , CN^- , CO_2 , BH_3 , SO_4^{2-} , SCN^- .

№11-3-2007респ. В лаборатории при разборе старинных запасов реактивов были найдены четыре больших склянки с истлевшими от времени этикетками. На каждой из них читалось только слово «спирт». Лаборант Вася, пронумеровав склянки, попытался установить, какие спирты в них находятся. После ряда опытов ему удалось установить, что:

1. Смесь равных количеств всех четырех «спиртов» представляет собой бесцветную жидкость с характерным запахом. При попытку её перегнать запах сначала резко усиливался, а потом практически исчезает. После окончания перегонки в колбе остается небольшое количество твердого белого осадка, растворимого в большом количестве горячей воды.
2. «Спирты» №1 и №2 реагируют между собой. При упаривании их смеси выделяется твердое белое вещество, хорошо растворимое в воде. При его прокаливании от него остается только запах, твердый остаток не образуется.
3. Реакция спиртов №1, №3 и №4 с кусочком металлического Na массой 5 г протекает спокойно; «спирт» №2 с кусочком Na той же массы реагирует со взрывом.
4. «Спирты» №1 и №3 легко реагируют со щелочью. При этом для нейтрализации 10 г 6% раствора NaOH требуется 13,8 г спирта №1 или 37,2 спирта №3.
5. При нагревании со щелочью твердого продукта реакции «спирта» №1 с NaOH (опыт 4) образуется вещество, которое можно успешно применять для чистки раковин в лаборатории.
6. В определенных условиях «Спирты» №1, №3 и №4 реагируют с концентрированной H_2SO_4 с выделением одного и того же горючего газа, обесцвечивающего сернокислый раствор KMnO_4 .
7. «Спирт» №2 образует с концентрированной H_2SO_4 не газ, а твердый продукт, хорошо растворимый в воде; из 10 г «спирта» №2 может быть получено 3.9 г этого вещества.
8. Если к «спирту» №3 прилить небольшое количество концентрированной H_2SO_4 и поджечь полученную смесь, то пламя будет окрашено в зеленый цвет. Остальные «спирты» не окрашивают пламя ни при каких условиях.
9. «Спирт» №1 даёт реакцию «серебряного зеркала», причём 10 г «спирта» №1 выделяют 2,35 г Ag в виде осадка. Остальные «спирты» с аммиачным раствором оксида серебра не взаимодействуют.
10. При добавлении к «спиртам» №1, №3 и №4 избытка водной щелочи и йода образуется желтое вещество с характерным запахом, нерастворимое в воде. При этом из 10 г «спирта» №4 может быть получено 85.7 г этого вещества

От такого набора данных у Васи голова пошла кругом, и он прекратил эксперименты. Сможете ли вы помочь ему подписать этикетки на банках. Если да - то напишите уравнения протекающих реакций.

№11-4-2007респ. Радиоактивный распад описывается кинетическим уравнением первого порядка $dN/dt = -\lambda N$, где N - количество атомов радиоактивного изотопа, λ - постоянная распада. В интегральной форме закон имеет выражение $N = N_0 e^{-\lambda t}$, где N_0 - количество атомов изотопа в начальный момент времени, N - количество атомов того же изотопа через некоторое время t. Во время распада актиния

$^{227}_{89}\text{Ac}$ (период полураспада $t_{1/2}=21,7$ год) образуется ряд радиоактивных изотопов разных элементов, переходящих последовательно один в другой. Ряд заканчивается стабильным изотопом свинца $^{207}_{82}\text{Pb}$. Со временем между членами ряда устанавливается равновесное состояние (так называемое вековое равновесие): $N_1\lambda_1 = N_2\lambda_2 = \dots = N_i\lambda_i$, где индекс 1 относится к актинию, а индексы 2,...,i- к радиоактивным продуктам распада.

Образец $^{227}_{89}\text{Ac}$ с массой $3,7 \cdot 10^{-4}$ г, свободный от продуктов распада, поместили в ампулу. Из ампулы выкачали воздух до давления 10^{-3} Па и запаяли. Объем ампулы равен 1 см^3 .

1. Получите выражение, которое связывает λ и $t_{1/2}$.
2. Чему равна радиоактивность (число распадов) образца, еще не содержащего продуктов распада?
3. Сколько и каких частиц излучается во время перехода атома изотопа $^{227}_{89}\text{Ac}$ в атом изотопа $^{207}_{82}\text{Pb}$?
4. Чему равна суммарная радиоактивность образца (распадов/с) после установления равновесия? Уменьшением радиоактивности во время достижения равновесия пренебречь.
5. Одним из радиоактивных изотопов в ряду является $^{219}_{86}\text{Rn}$ ($t_{1/2}=3,92$ с). Рассчитайте парциальное давление радона при температуре 273K после установления равновесия.
6. Через какое время образец актиния распадается полностью? (Считайте, что изотоп распадется полностью за время, через которое остается приблизительно 10^{-3} от его исходного количества. Наиболее долговечный продукт распада изотопа $^{227}_{89}\text{Ac}$ имеет период полураспада $t_{1/2}=18,6$ дней.
7. Определите массу свинца, образовавшуюся за время полного распада $^{227}_{89}\text{Ac}$.
8. Какой газ остается после полного распада $^{227}_{89}\text{Ac}$?
9. Рассчитайте давление в ампуле при температуре 273K после полного распада $^{227}_{89}\text{Ac}$.

№11-5-2007респ.

I. Радикальная полимеризация.

1. Вычислите время в течение которого при 60°C 40% дициклогексилперкарбоната вступает во взаимодействие с мономером, если $k_t=34,8 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ и $f=0,9$.
2. При полимеризации винилового мономера в массе получен полимер со среднечисловой степенью полимеризации 1600. Аналитически найдено, что в этом полимере один осколок инициатора приходится на 1800 элементарных звеньев. Зная, что $C_M=1,3 \cdot 10^{-4}$ и $C_I=0$, вычислите отношение констант скорости рекомбинации и диспропорционирования.

II. Ионная полимеризация.

Вычислите начальную скорость полимеризации 0,5 М раствора стирола в тетрагидрофуране ($k_p=550 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{л})$) в присутствии натрий-нафталина, концентрация которого $1,25 \cdot 10^{-5} \text{ М}$. Определите значения среднечисловых и среднемассовых молекулярных масс при степенях превращения 1,50 и 100%. Иницирование «быстрое», обрыва цепи нет. Написать уравнения химических реакций.

III. Сополимеризация.

1. Запишите уравнения реакций элементарных актов радикальной сополимеризации.
2. Запишите выражения для скорости убыли мономеров при бинарной сополимеризации.
3. Какими звеньями (M_1 или M_2) будет обогащен сополимер в зависимости от состава мономерной смеси в следующих случаях?
 - a) $r_1=r_2=1$
 - b) $r_1<1, r_2>1$
 - c) $r_1>1, r_2<1$
 - d) $r_1<1, r_2<1$

№11-6-2007респ.

1. Нарисуйте схему распределения d -орбиталей атома в октаэдрическом и тетраэдрическом поле лигандов.
 2. Расположите следующие лиганды в порядке убывания вызываемой ими энергии расщепления в (спектроскопический) ряд: Br^- , Cl^- , F^- , CN^- , H_2O , I^- , NH_3 , OH^- , NO_2^- .
 3. Предскажите магнитные свойства следующих комплексных соединений с позиций теории кристаллического поля: $[\text{CoF}_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$
- Различно окрашенным участкам видимого спектра соответствует следующие длин волн.

| | | | | | | | |
|------------------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|----------|
| Длина волны, нм | 710-647 | 647-585 | 585-575 | 575-490 | 490-424 | | 424-400 |
| Часть спектра | красный | оранж | желтый | зеленый | голубой | синий | фиолет |
| Окраска вещества | | | | красная | оранж | желтая | Зел-желт |

При поглощении веществом определенной части спектра само вещество оказывается окрашенным в дополнительный цвет.

4. Максимум поглощения видимого света ионом $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ соответствует длине волны $\lambda = 304$ нм. Вычислить энергию расщепления d -подуровня.

5. Для иона $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ энергия расщепления равна 167,2 кДж/моль. Какова окраска соединений хрома (III) в водных растворах?

6. Ион $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ окрашен в красный цвет. Укажите соотношение длин волн, отвечающих максимумам поглощения света ионами $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]$ и $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$:

- $\lambda_{\text{Cr}} > \lambda_{\text{Co}}$
- $\lambda_{\text{Cr}} = \lambda_{\text{Co}}$
- $\lambda_{\text{Cr}} < \lambda_{\text{Co}}$

7. Какие из перечисленных ионов бесцветны:

- $[\text{CuCl}_2]^-$
- $[\text{CuCl}_4]^{2-}$
- $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$
- $[\text{FeCl}_4]^-$
- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{1+}$
- $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Потому что:

- в этих ионах центральный атом проявляет высшую степень окисленности
- в этих ионах центральный атом не проявляет высшую степень окисленности
- в этих ионах центральный ион имеет завершенную $3d$ -оболчку
- в этих ионах центральный ион имеет незавершенную $3d$ -оболчку

Укажите правильный ответ.

8. Какие из перечисленных ионов парамагнитны:

- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
- $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
- $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
- $[\text{FeF}_6]^{4-}$

Потому что:

- лиганд создает сильное поле, и шесть d -электронов заполняют три орбитали d_e - подуровня;
- лиганд создает слабое поле, и все орбитали заполняются в соответствии с правилом Хунда
- центральный ион содержит нечетное число электронов.

Укажите
ответ.

правильный

9. Одинакова ли пространственная структура диамагнитного иона $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ и парамагнитного иона $[\text{PdCl}_4]^{2-}$:

- одинакова;
- не одинакова

Потому что:

- электронная конфигурация валентных орбиталей центральных ионов выражается общей формулой nd^8

2) σ -связи образуются при участии неодинаковых акцепторных орбиталей сравниваемых центральных ионов.

Укажите правильный ответ.

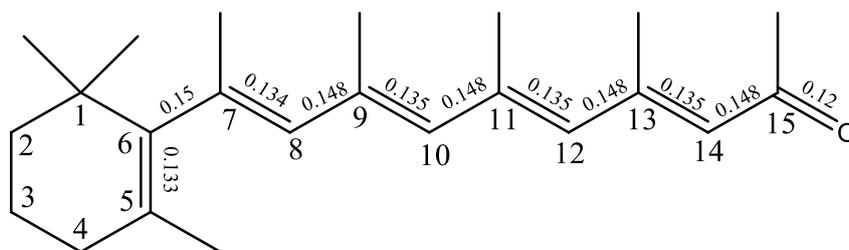
№11-7-2007респ. Теоретическое введение. Согласно представлениям квантовой механики молекулы некоторых красителей можно представить как стержни («одномерные» молекулы), по которым распределены электроны. Эти электроны можно рассматривать как волны длиной λ : $\lambda = h/mv = h/p$, где h - постоянная Планка; m и v - масса и скорость электрона; p - импульс электрона.

Длина волны электрона λ должна укладываться целое число раз по длине стержня l . Такие представления получили название теории «частица в одномерном ящике». Эта модель рассматривает только изменение кинетической энергии электронов. Каждой длине волны соответствует состояние, характеризующееся определенной энергией. Если молекула поглощает свет, электрон переходит из состояния с низшей энергией на более высокий энергетический уровень, разность энергий в этом переходе выражается соотношением:

$\Delta E = hc/\lambda$, где c - скорость света; λ - длина волны поглощенного света.

Вещество окрашено, если поглощенная длина волны света приходится на видимую часть спектра (400-650 нм).

Задача: Сетчатка человеческого глаза содержит светопоглощающее вещество родопсин, которое состоит из белка (опсина), связанного с непредельным альдегидом ретиналем. Родопсин поглощает свет с длиной волны $\lambda = 600$ нм. В 1971 г Гиларди, Карле и Сперлинг определили кристаллическую структуру и форму ретиналя. Структура молекулы ретиналя и длина связей (в нм) в ней таковы:



Атомы углерода $C_{(7)}-C_{(12)}$ лежат в одной плоскости; углы между связями $C_{(5)}-C_{(8)}$ и $C_{(7)}-C_{(8)}$ составляют 59° , а угол между связями $C_{(11)}-C_{(12)}$ и $C_{(13)}-C_{(14)}$ равен 39° .

Если теорию «частицы в одномерном ящике» применить к фрагменту $C_{(7)}-C_{(12)}$ то длина волны поглощаемого излучения с низкой энергией должна быть равна 231 нм. На самом деле оказывается, что ретиналь поглощает излучение с длиной волны ≈ 380 нм.

1. Объясните наблюдаемое явление поглощения света родопсином с позиций теории «частицы в одномерном ящике».

2. Определить, какие из атомов ретиналя в структуре родопсина должны находиться в одной плоскости под влиянием белковой части макромолекулы. (Требуемые для расчета постоянные:

$c = 3,00 \cdot 10^8$ м/сек, постоянная Планка $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, масса электрона $m = 9,11 \cdot 10^{-31}$ кг.) Ответы оформите в виде рисунков, формул и кратких пояснений.

№11-8-2007респ. Соединение X состоит из азота и водорода. Сильное нагревание 3,2 г соединения X ведет к его полному разложению без образования твердого остатка. Оставшаяся смесь газов частично адсорбируется серной кислотой (объем газовой смеси уменьшается в 2,8 раза). Не адсорбированный газ, представляющий собой смесь водорода и азота, при нормальных условиях занимает объем 1,4 л и имеет плотность 0,786 г/л. Определите формулу соединения X.