

РХО-2010 г. Кызылорда
Задание теоретического тура для 10 класса. (70 баллов)
 (Время выполнения – 5 астрономических часов)

№10-1-2010респ. Комплексы кобальта 7 баллов.

Вычислите n в формуле $[\text{Co}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ из данных э.д.с., полученных при 25°C:
 $\text{Co} / 0,050 \text{ M CoCl}_2 + x \text{ M NH}_3 // 1,00 \text{ M NaOH} / \text{HgO} / \text{Hg}$

Концентрация NH_3 , моль/л	Э.д.с. цепи E , В (вольт)	Давление пара NH_3 , $P(\text{NH}_3)$, мм рт.ст.
6	0,715	107,7
4	0,693	63,4
3	0,659	44,7
2	0,620	27,8

№10-2-2010респ. Цикл-Борна-Габера. 6 баллов.

На рис. 1 приведен цикл Борна — Габера для хлорида рубидия. Буквы от А до F обозначают изменения стандартных энтальпий; назовите их. Вычислите значение E , если: $A = -431$; $B = +86$; $C = +122$; $D = +408$ и $F = -675 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$

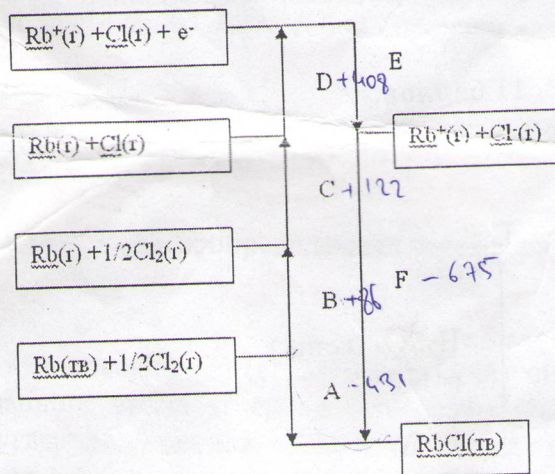


Рис.1

№10-3-2010респ. Раствор CO_2 в воде. 10 баллов.

Кислый вкус напитков обусловлен наличием в них свободных ионов водорода. Чем больше их концентрация, тем более кислым на вкус кажется напиток. Обычная газированная вода представляет собой насыщенный раствор CO_2 в H_2O . При 20°C в 1 дм³ воды растворяется 1 дм³ углекислого газа, 1% из которого реагирует с водой с образованием угольной кислоты.

- А) Напишите уравнения химических реакций, протекающих при приготовлении газированной воды. Б) Приняв степень диссоциации угольной кислоты по первой ступени равной 0,32%, рассчитайте молярную концентрацию ионов водорода в газированной воде при 20°C. В) Считая, что между кислым вкусом и концентрацией протонов в растворе существует прямо пропорциональная зависимость, сравните «кислотность» газированной воды, столового уксуса (раствор уксусной кислоты с массовой долей 9%, плотностью 1,012 г/см³ и степенью диссоциации 0,25%) и чистой воды (содержит $1,0 \cdot 10^{-7}$ моль/л ионов H^+ при 20°C). Г) Как влияет температура на концентрацию ионов водорода в газированной воде? Ответ мотивируйте.

№10-4-2010 респ. Смесь углеводородов. 7 баллов.

При сгорании в избытке кислорода навески двух предельных углеводородов массой 0,253 г образуется 0,733 г CO_2 . Объемное соотношение углеводородов в исходной смеси равно 1:2. Эта же смесь при бромировании на свету может дать три различных монобромпроизводных.

А) Определите качественный состав смеси и массовые доли компонентов в ней.

В) Приведите уравнение описанных реакций.

№10-5-2010 респ. Вращательное движение молекул. 10 баллов.

1. В дальней инфракрасной области спектра $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ с волновыми числами:

№ линии	1	2	3	4	5	6	7
$\nu, \text{м}^{-1}$	8538,4	10673,0	12807,6	14942,2	17076,8	19211,4	21346,6

Определите среднее значение момента инерции и межъядерное расстояние.

2. Рассчитайте волновое число линии во вращательном спектре поглощения $^{19}\text{F}^{79}\text{Br}$, которая соответствует переходу молекулы с уровня $j = 1$ на вращательный квантовый уровень $j = 2$, если равновесное межъядерное расстояние $r_e = 1,7555 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

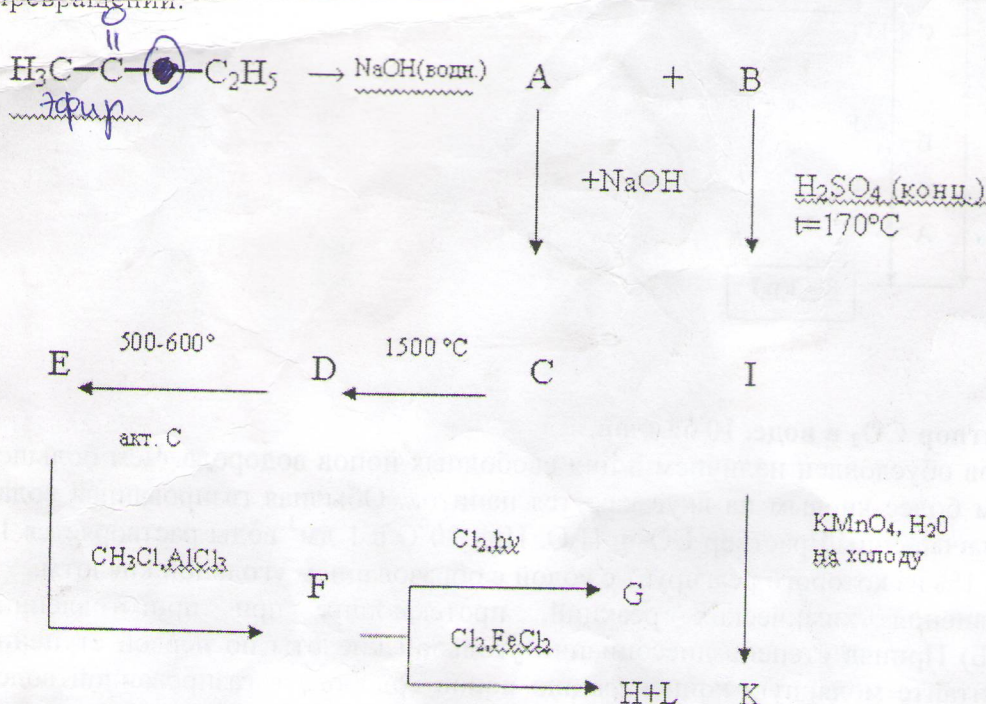
3. Определите энергию вращательного движения $^{19}\text{F}^{79}\text{Br}$ на вращательном квантовом уровне $j = 1$, если равновесное межъядерное расстояние $r_e = 1,7555 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

4. На какую величину будут отличаться волновые числа линий поглощения во вращательных спектрах $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ и $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$, если линия отражает переход молекулы с вращательного квантового уровня $j = 6$ на вращательный квантовый уровень $j = 7$. Равновесное расстояние у обеих молекул одинаково и равно $1,2746 \cdot 10^{-10}$.

5. Определите межъядерное расстояние r_e (C-O) в молекуле CO_2 , если момент инерции $I = 71,758 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$.

№10-6-2010. Цепочки химических превращений. 11 баллов.

Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений.



№10-7-2010 респ. Молекула бутадиена как ящик с электронами. 9 баллов.

Модель одномерного ящика можно использовать для описания π - электронов в молекуле бутадиен - 1,3.

1. Изобразите распределение π - электронов по энергетическим уровням в молекуле бутадиена. Какое значение квантового числа n имеет высший заполненный уровень в основном электронном состоянии C_4H_6 ? Сколько неспаренных электронов должна иметь молекула C_4H_6 в соответствии с этой моделью?

2. Рассчитайте размер области движения π -электронов в молекуле C_4H_6 , если известно, что при переходе одного электрона с высшего заполненного на низший свободный уровень молекула поглощает свет с длиной волны 210 нм. Сравните полученное значение с размерами молекулы (сумма длин связей углерод – углерод в бутадиене равна 0,420 нм) и объясните различие.

3. Энергия сопряжения в молекула бутадиена составляет около 5% от энергии π -электронной системы. Это значит, что энергии π -электронов в гипотетической молекуле с изолированными двойными связями на 5% больше, чем в сопряженной системе связей бутадиена. Предположим, что все двойные связи описываются одинаковыми ящиками ширины W . Найдите W .

№10-8-2010респ. МО аллильного радикала в методе Хюккеля. 10 баллов.

Аллильный радикал C_3H_5 – простейший представитель углеводородов с нечетным числом атомов углерода в полиеновой цепочке углерод-углеродных связей (...-CH=CH-CH-CH=CH-...).

В простом методе МО – методе Хюккеля молекулярные орбитали полиена представляются в виде линейной комбинации $2p_z$ -АО атомов углерода (ось z перпендикулярна плоскости молекулы) Φ_μ

$$\psi_i = \sum c_{\mu i} \cdot \Phi_{\mu} \quad (1)$$

Энергии молекулярных орбиталей X (безразмерные) аллильного радикала можно найти из уравнения, представляющего собой определитель 3-го порядка (вековое уравнение):

$$\begin{vmatrix} X & 1 & 0 \\ 1 & X & 1 \\ 0 & 1 & X \end{vmatrix} = 0 \quad (2)$$

Энергии молекулярных определяются через корни уравнения (2) из выражений:

$$X_i = \frac{\alpha - \varepsilon_i}{\beta}, \quad (3)$$

где α - кулоновский интеграл, имеющий смысл энергии электрона на $2p_z$ - АО изолированного атома углерода; β - резонансный интеграл, характеризующий прочность углерод-углеродной связи в полиене (β всегда отрицательна).

Соответствующие молекулярные орбитали имеют вид:

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= 1/2\Phi_1 + 1/\sqrt{2}\Phi_2 + 1/2\Phi_3 \\ \Psi_2 &= 1/\sqrt{2}(\Phi_1 - \Phi_3) \\ \Psi_3 &= 1/2\Phi_1 - 1/\sqrt{2}\Phi_2 + 1/2\Phi_3\end{aligned}\quad (4)$$

а) найти корни уравнения (2) и в порядке возрастания энергии МО учитывая, что β – отрицательна.

б) нарисовать энергетическую диаграмму уравнений МО с указанием распределения электронов по занятым МО.

в) в единицах β определить энергии перехода в возбужденное состояние аллильного радикала.

г) используя графическое представление $2p_z$ -АО пунктирной линией обозначить на рисунке узловые поверхности каждой молекулярной орбитали.

д) Какова должна быть ширина модели одномерной ямы (1D box) применительно к аллильному радикалу, если длина углерод-углеродной связи составляет 1,4 Å?