

ЗАДАНИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА ОБЛАСТНОГО ЭТАПА ХИМИЧЕСКОЙ ОЛИМПИАДЫ-2007 (11 КЛАСС)

Бекшиев К.Б., г. Алматы

№11-1-2007 обл. Строение атома и периодическая система. 4 балла.

А) Сформулируйте правила Клечковского и обоснуйте порядок заполнения орбиталей электронами многоэлектронных атомов. Какой подуровень заполняется в атоме электронами после заполнения подуровня 4p? (2 балла)

Б) Сколько значений магнитного квантового числа возможно для электронов энергетического подуровня, орбитальное квантовое число которого $l = 3$? (1 балл)

В) Какое максимальное число электронов может содержать атом в электронном слое с главным квантовым числом $n = 4$? (1 балл)

Решение:

А) Принцип минимума энергии: Электрон в первую очередь располагается в пределах электронной подоболочки с наименьшей энергией

Первое правило Клечковского: Электрон обладает наименьшей энергией на той электронной подоболочке, где сумма квантовых чисел n и l минимальна. $E = \min$ при $n+l = \min$

В тех случаях, когда сумма $(n+l)$ одинакова для рассматриваемых электронных подоболочек, при распределении электронов используется Второе правило Клечковского: Электрон обладает наименьшей энергией на подоболочке с наименьшим значением главного квантового числа: $E = \min$ при $n = \min$, если $n+l = \text{const}$

После заполнения 4p подуровня, будет заполняться 5s подуровень.

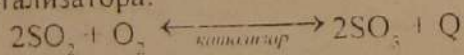
Б) Магнитное квантовое число может принимать $2l+1$ значений. Это означает, что число возможных ориентаций электронных облаков конкретной электронной подоболочки равно $2l+1$. Таким образом, при $l=3$ (f-электроны) m_l может принимать семь различных значений $(-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3)$.

№11-2-2007 обл. Промышленные процессы. 6 баллов.

Приведите уравнения всех химических реакций, которые лежат в основе промышленных способов получения следующих веществ: H_2SO_4 , NH_3 , Na_2CO_3 , Cl_2 , $NaOH$, HNO_3 ? Укажите оптимальные условия проведения каждой реакции. Сформулируйте принцип Ле-Шателье. В каких случаях и как следует изменить давление и температуру для смещения химического равновесия в сторону образования продуктов в соответствии с принципом Ле-Шателье?

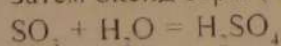
Решение:

Оксид серы(VI) получают окислением SO_2 кислородом только в присутствии катализатора:

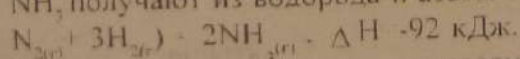


Необходимость использования катализатора в этой обратимой реакции обусловлена тем, что хороший выход SO_3 (т.е. смещение равновесия вправо) можно получить только при понижении температуры, однако при низких температурах очень сильно падает скорость протекания реакции.

Затем оксид серы (VI) энергично соединяют с водой, образуя серную кислоту:



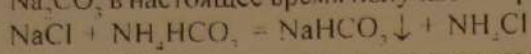
NH_3 получают из водорода и азота. Реакция обратимая



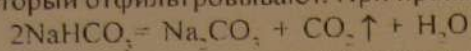
При высокой температуре, создаваемой электрическими разрядами, равновесие сильно сдвинуто влево - количество получающегося аммиака очень мало. Но при низких

температурах скорость реакции настолько мала, что потребовалось бы слишком много времени для получения значительных количеств аммиака. Ускорения процесса можно добиться применением катализаторов. А именно: пористое железо. Реакцию ведут при 500°C , компенсируя вызываемый этим сдвиг равновесия влево повышенным давлением.

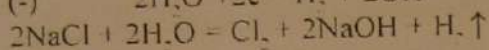
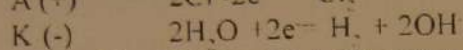
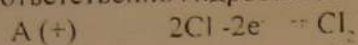
Na_2CO_3 в настоящее время получают в промышленности аммиачно-хлоридным способом:



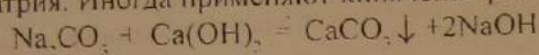
Гидрокарбонат сравнительно мало растворим в холодной воде и выделяется в виде осадка, который отфильтровывают. При прокаливании гидрокарбоната натрия получают соду.



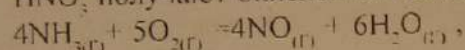
Cl_2 получают в настоящее время в больших количествах путём электролиза водных растворов хлоридов натрия или калия. Хлор выделяется у анода, а у катода образуется соответственно гидроксид натрия или калия.



NaOH . Основным способом получения гидроксида натрия является электролиз хлорида натрия. Иногда применяют кипячение раствора соды с гашёной известью:

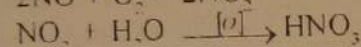
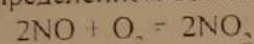


HNO_3 получают окислением аммиака кислородом воздуха



$$\Delta H = -907 \text{ кДж}$$

Если пропускать смесь аммиака с воздухом над катализатором, то при 750°C и определённом составе смеси происходит почти полное превращение аммиака в NO .



Принцип Ле-Шателье: Если на систему, находящуюся в равновесии, оказать какое-либо воздействие, то в результате протекающих в ней процессов равновесие сместится в таком направлении, что оказанное воздействие уменьшится.

При увеличении давления путём сжатия системы равновесие сдвигается в сторону уменьшения числа молекул газов, т.е. в сторону понижения давления, при уменьшении давления равновесие сдвигается в сторону возрастания числа молекул газов, т.е. в сторону увеличения давления.

При повышении температуры равновесие смещается в направлении эндотермической, а при понижении - в направлении экзотермической реакции.

№11-3-2007 обл. Корпускулярно-волновые свойства электрона. 8 баллов.

- Определите длину волны электрона, имеющего скорость $2 \cdot 10^6$ м/с. (2 балла)
- Вычислите скорость движения электрона в атоме водорода в основном состоянии ($r = 0,53 \cdot 10^8$ см = 0,53 ангстрем). (2 балла)
- Вычислите энергию ионизации атома водорода. (2 балла)
- Вычислить неопределенность в скорости электрона в атоме водорода на первой боровской орбите. (2 балла)

Решение:

а) Длина волны электрона рассчитывается по формуле:

$$\lambda = \frac{h}{mV}$$

где h - постоянная Планка, равная $6,62 \cdot 10^{-34}$, m - масса электрона, V - скорость электрона.

Подставляя значения получаем:

$$\lambda = \frac{6.62 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot 10^{-6}}$$

$$\text{б) } \Delta p_s = \frac{h}{2 \cdot 0.53 \cdot 10^{-10}} = \frac{1.05 \cdot 10^{-34}}{1.06 \cdot 10^{-10}} = 10^{-24}$$

Значит неопределённость импульса равна 10^{-24} (принцип неопределённости Гейзенберга).

Отсюда

$$P = mV$$

Подставляя значения находим скорость

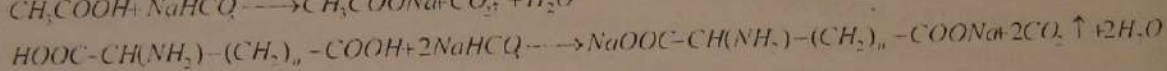
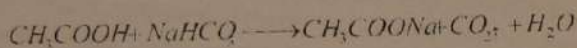
$$V = \frac{P}{m} = \frac{10^{-24}}{9.1 \cdot 10^{-31}} = 10^6 \text{ м/с}$$

№11-4-2007 обл. Определение структуры аминокислоты. 8 баллов.

Смесь уксусной и синтетической насыщенной дикарбоновой аминокислоты обработали избытком раствора гидрокарбоната натрия, при этом выделилось 6.72 л газа (при н.у.). При сжигании такого же количества исходной смеси в избытке кислорода выделилось 20.16 л газовой смеси (н.у.), которую пропустили через избыток раствора гидроксида натрия. Оставшаяся газовая смесь уменьшилась на 88.89% (по объёму) и имела плотность по водороду 15. Определите возможную структурную формулу аминокислоты.

Решение:

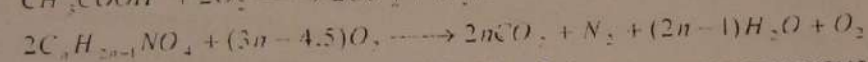
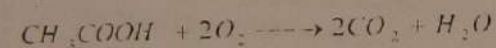
Примем количество уксусной кислоты в смеси за x моль, количество аминокислоты – за y моль. Тогда при взаимодействии смеси с гидрокарбонатом натрия образовалось веществ:



По условию суммарное количество выделившегося углекислого газа в этих реакциях:

$$v(\text{CO}_2) = 6.72/22.4 = 0.3 \text{ моль.}$$

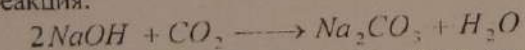
При сжигании смеси образовались следующие количества газов:



По условию количества газов (CO_2 , N_2 и O_2), имеющихся в системе в результате сжигания исходной смеси, составило:

$$v(\text{смеси газов}) = 20.16/22.4 = 0.9 \text{ моль}$$

При пропускании газовой смеси через избыток раствора гидроксида натрия произошла реакция:



В результате которой оставшаяся газовая смесь (N_2 и O_2) уменьшилась по объёму на 88.89%, отсюда

$$v(\text{остатка}) = v(\text{N}_2) + v(\text{O}_2) = 0.5y + z = 0.9 \cdot 0.1111 = 0.1 \text{ моль}$$

Таким образом, количество углекислого газа, выделившегося при сжигании исходной смеси кислот, оставило $0.9 - 0.1 = 0.8$ моль.

Молярная масса газовой смеси, учитывая её плотность по водороду:

$$M(\text{смеси}) = 15 \cdot 2 = 30 \text{ г/моль}$$

Составим систему из двух уравнений (в расчёте на 0.1 моль оставшейся газовой смеси):

$$\begin{cases} 0.5y + z = 0.1 \\ 28 \cdot 0.5y + 32z = 3 \end{cases}$$

Решив которую, получаем: $y = 0.1$ моль, $z = 0.05$ моль.

Поскольку суммарное количество углекислого газа, выделившегося при реакции кислот с гидрокарбонатом натрия, равно 0.3 моль, можно рассчитать количество уксусной кислоты в смеси:

$$v(\text{CH}_3\text{COOH}) = x = 0.3 - 2y = 0.3 - 2 \cdot 0.1 = 0.1 \text{ моль.}$$

Из суммарного количества углекислого газа, выделившегося при сжигании исходной смеси: $2x + ny = 0.8$

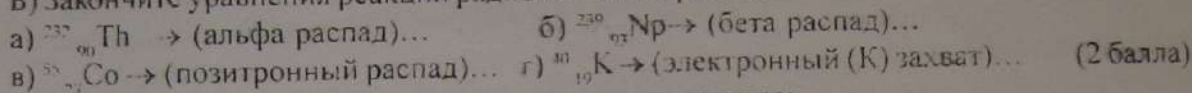
$$\text{Рассчитаем } n: n = (0.8 - 2 \cdot 0.1) / 0.1 = 6$$

Ответ: $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$

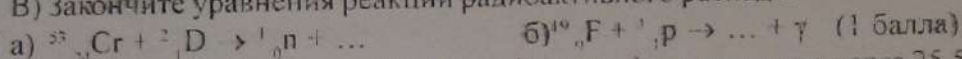
№11-5-2007 обл. Радиоактивность. 10 баллов.

А) Напишите уравнения ядерных реакций в общем виде, описывающие основные виды радиоактивного распада: альфа-распад, бета-распад, позитронный распад, электронный (К) захват. При составлении уравнений используйте только общепринятые обозначения. Опишите суть каждого типа радиоактивного распада. (2 балла)

Б) Закончите уравнения реакций радиоактивного распада:



В) Закончите уравнения реакций радиоактивного распада:

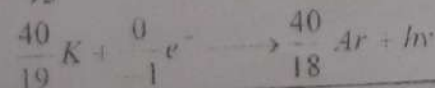
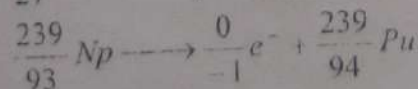
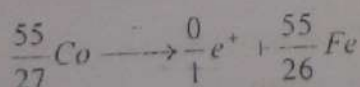
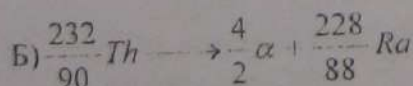
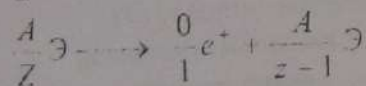
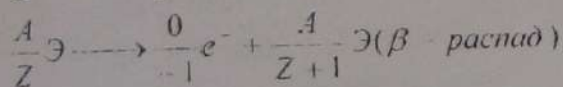
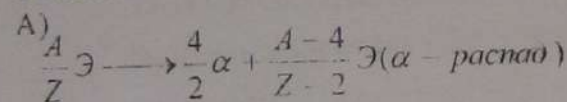


Г) Найдите массу изотопа ${}^{81}\text{Sr}$ ($T_{1/2} = 8.5$ часов), оставшуюся через 25.5 ч хранения, если первоначальная масса его составляла 200 мг. (2 балла)

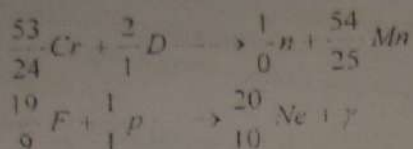
Д) Вычислить процент атомов изотопа ${}^{138}\text{I}$ ($T_{1/2} = 25$ минут), оставшихся нераспавшимися после его хранения в течение 2.5 ч. (2 балла)

Е) Ядро атома изотопа ${}^{238}_{92}\text{U}$ в результате серий радиоактивных распадов превратилось в ядро ${}^{226}_{88}\text{Ra}$. Сколько альфа и бета частиц испустило при этом исходное ядро? (1 балл)

Решение:



В)



Г) За время хранения радиоактивного изотопа прошло $25.5/8.5 = 3$ периода полураспада. Отсюда масса нераспавшегося изотопа, оставшаяся после 25.5 часов хранения, равна:

$$m = 2^{-n} m_0 = 2^{-3} \cdot 0.2 = 25 \text{ мкг}$$

Д) За время хранения радиоактивного изотопа прошло $150/25 = 6$ периода полураспада. Отсюда масса нераспавшегося изотопа, оставшаяся после 2.5 часов хранения, равна:

$$m = 2^{-n} m_0 = 2^{-6} \cdot m_0 = \frac{1}{64} m_0$$

$$\frac{m_0}{64} : \frac{1}{64} = \frac{1}{64} 100\% = 1.5625\%$$

Е) 1) $238 - 226 = 8$. Значит массовое число уменьшилось на 8 единиц. Значит произошло 3 α -распадов. В результате этих α -распадов атомный номер стал равным $92 - (3 \cdot 2) = 86$. Значит произошло ещё 2 β -распада.

Итого, произошло 3 α -распада и 2 β -распада.

№11-6-2007 обл. Органические вещества. 12 баллов.

Газообразное вещество А может быть окислено в соединение Б. При нагревании Б с 40%-ной серной кислотой отгоняется смесь двух легкокипящих жидкостей В и Г. Число атомов углерода в молекулах веществ А, Б, В и Г одинаково. В присутствии небольших количеств бензолсульфокислоты и при нагревании на водяной бане Б реагирует с В в молярном соотношении 1:1 с образованием соединения Д. В тех же условиях Б и Г, также вступающая в реакцию в соотношении 1:1, дают вещество Е. При 40°C соединение Д постепенно обесцвечивает подкисленный раствор перманганата калия. Е реагирует аналогично. В присутствии щелочи ни Д, ни Е при 40°C раствор перманганата калия не обесцвечивают. При сгорании 23,2 мг Д в кислороде образуется 52,8 мг оксида углерода (IV) и 21,6 мг воды.

Определить вещества А -- Е и привести схемы всех упомянутых реакций, учитывая, что буквами обозначены органические вещества, а неорганические продукты реакций не указаны.

Решение: См. книгу В.И. Дайнеко Как научить школьников решать задачи по органической химии.- М.: Просвещение, 1984.

№11-7-2007 обл. Кинетика реакции полимеризации. 10 баллов.

При изучении кинетики процесса блочной полимеризации винилацетата (в отсутствие растворителя) было определено относительное уменьшение объема реакционной массы вследствие полимеризации. Были получены следующие результаты:

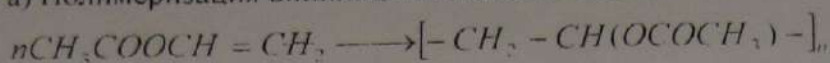
t	0	5	11	17	23	28	47	59	78	103
$\Delta V/V_0 \cdot 100\%$	0	0.6	1.4	2.2	2.9	3.5	5.5	6.7	8.3	10.3
		7	4	1	8	5	2	1	9	6

Известно, что исходный объем мономера (V_0) равен 100 см^3 ; объем продукта, соответствующего полной полимеризации (V_p), равен 73.2 см^3 ; изменение объема пропорционально количеству прореагировавшего мономера. а) Покажите (докажите), что

процесс полимеризации винилацетата описывается кинетическим уравнением первого порядка. Данные, полученные в результате вычислений, представьте в виде таблицы. б) Вычислите, через сколько времени прореагирует половина всего количества мономера.

Решение:

а) Полимеризация винилацетата идёт по схеме:



При этом n моль мономера M даёт 1 моль полимера P .

Уравнение скорости процесса, выраженное как функция количества мономера, имеет

$$\text{вид } -\frac{1}{V} \frac{dn_M}{dt} = k \frac{n_M}{V}, \text{ откуда } \ln \frac{n_M''}{n_M} = kt(1)$$

где n_M – число молей мономера в момент времени t , n_M'' – число молей мономера в начальный момент времени.

Изменение числа молей мономера пропорционально изменению объёма:

$$n_M'' - n_M = \alpha \Delta V, n_M'' = \alpha(V_0 - V_p) = \alpha \Delta V_p$$

Отсюда:

$$\frac{n_M'' - n_M}{n_M''} = \frac{\Delta V}{\Delta V_p} \text{ и } \frac{n_M''}{n_M} = \frac{\Delta V_p}{\Delta V_p - \Delta V} \quad (2)$$

Составим следующую таблицу:

$t, \text{ мин}$	5	11	17	23	28	47	59	78	103
$\Delta V, \text{ см}^3$	0.67	1.44	2.21	2.98	3.55	5.52	6.71	8.39	10.36
$\ln \frac{\Delta V_p}{\Delta V_p - \Delta V}$	0.025	0.055	0.086	0.118	0.142	0.23	0.288	0.375	0.489
$10^3 \cdot k, \text{ мин}^{-1}$	5.00	5.00	5.06	5.13	5.07	4.91	4.88	4.81	4.75

Константа скорости практически не изменяется ($\bar{k} = 4.96 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$), что соответствует выдвинутой гипотезе о первом порядке реакции. Заметим, что более точно k можно определить из графика функции $f(t) = \ln \left[\frac{\Delta V_p}{\Delta V_p - \Delta V} \right]$

Для реакций первого порядка этот график представляет собой прямую, тангенс угла наклона которой численно равен k . Значение k , найденное этим способом, равно $5.07 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, т.е. почти совпадает с k^* .

б) Период полупревращения равен $t_{1/2} = (\ln 2) / k \approx 139 \text{ мин}$.

№11-8-2007 обл. Фотохимия. 12 баллов.

См. аналогичную задачу для 10 класса.