

35^{ая} Международная Химическая Олимпиада
Задания теоретического Тура
РАЗДЕЛ А: Общая химия
Решения.

Задание 13

Решение основано на уравнении Брэгга-Вульфа для дифракции рентгеновских лучей на кристалле:

$$n\lambda = 2d \sin \Theta,$$

где n – порядок дифракции, λ – длина волны, d – межплоскостное расстояние, Θ – угол дифракции. Минимальный угол соответствует $n = 1$:

$$\lambda = 2d \sin 11.5^\circ,$$

Угол дифракции второго порядка Θ_2 удовлетворяет уравнению:

$$2\lambda = 2d \sin \Theta_2,$$

откуда следует: $\sin \Theta_2 = 2 \sin 11.5^\circ$, $\Theta_2 = 23.5^\circ$. Правильный ответ – (4).

Задание 14

(1) Константа распределения (K_D) кислоты НА не зависит от значения рН водной фазы.

Правильный ответ – Н.

(2) В кислом растворе почти вся кислота НА находится в недиссоциированной форме и может быть эффективно экстрагирована. Правильный ответ – Д.

(3) Коэффициент распределения, в отличие от константы распределения, зависит от рН водной фазы. Правильный ответ – Д.

(4) Коэффициент распределения кислоты НА зависит не только от ее концентрации, но и от рН водного раствора. Правильный ответ – Н.

Задание 15 (1 балл)

Закон Бера: $D = \varepsilon cl$, где D – оптическая плотность ($D = \lg(I_0 / I)$, I_0 и I – интенсивность падающего и прошедшего через раствор света, соответственно), ε – коэффициент поглощения, c – концентрация поглощающего соединения, l – оптическая длина пути.

(1) Из закона Бера следует, что оптическая плотность прямо пропорциональна молярной концентрации поглощающего соединения. Правильный ответ – Д.

(2) Коэффициент поглощения и, следовательно, оптическая плотность сложным образом зависят от длины волны падающего света. Правильный ответ – Н.

(3) Пропускание T – это отношение интенсивности прошедшего света к интенсивности падающего света: $T = I / I_0$. Из закона Бера следует: $\lg T = -D$, следовательно логарифм пропускания прямо пропорционален молярной концентрации. Правильный ответ – Д.

(4) Пропускание прямо пропорционально экспоненте от оптической плотности. Правильный ответ – Н.

(5) Пропускание экспоненциально зависит от молярной концентрации поглощающего вещества:

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon cl}. \text{ Правильный ответ – Н.}$$

Задание 16

$$(1) 3000 \text{ \AA} = 300 \text{ нм.}$$

$$(2) \lambda = c / \nu = (3 \times 10^8 \text{ м/с}) / (5 \times 10^{14} \text{ с}^{-1}) = 6 \times 10^{-7} \text{ м} = 600 \text{ нм.}$$

$$(3) \lambda = 1 / (2000 \text{ см}^{-1}) = 5 \times 10^{-4} \text{ см} = 5000 \text{ нм.}$$

$$(4) \lambda = c / \nu = (3 \times 10^8 \text{ м/с}) / (2 \times 10^6 \times 10^9 \text{ с}^{-1}) = 1.5 \times 10^{-7} \text{ м} = 150 \text{ нм.}$$

Задание 17

Во всех случаях оптическая плотность прямо пропорциональна равновесной концентрации поглощающих частиц.

(1) По закону разведения Оствальда, равновесная концентрация кислоты $[\text{HX}]$ связана с ее начальной концентрацией C_{HX} уравнением:

$$[\text{HX}] \approx C_{\text{HX}} - [\text{H}^+] = C_{\text{HX}} - \sqrt{K_a C_{\text{HX}}}$$

Это уравнение соответствует кривой А.

(2) Равновесная концентрация аниона кислоты X^- связана с C_{HX} уравнением:

$$[\text{X}^-] \approx \sqrt{K_a C_{\text{HX}}}$$

Такая зависимость описывается кривой В.

(3) В присутствии избытка сильного основания концентрация недиссоциированной формы HX очень мала и раствор практически не поглощает. Правильная кривая – D.

(4) В присутствии избытка сильной кислоты $[\text{H}^+]$ постоянна и равновесная концентрация почти равна исходной:

$$[\text{HX}] = C_{\text{HX}} - [\text{X}^-] = C_{\text{HX}} - \frac{K_a [\text{HX}]}{[\text{H}^+]}, \text{ откуда } [\text{HX}] = C_{\text{HX}} \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a} \approx C_{\text{HX}},$$

так как $[\text{H}^+] \gg K_a$. Зависимость оптической плотности от C_{HX} – прямая, т.е. кривая С.

(5) Если молярные коэффициенты поглощения X^- и HX одинаковы и отличны от нуля, то оптическая плотность пропорциональна сумме равновесных концентраций этих частиц, которая равна исходной концентрации:

$$[\text{HX}] + [\text{X}^-] = C_{\text{HX}}$$

Правильная кривая – С.

Задание 18

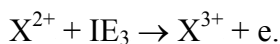
Самая сильная из кислородсодержащих кислот хлора – хлорная кислота, HClO_4 . Правильный ответ – (1).

Задание 19

Координационному числу 8 соответствует кубическая объемно-центрированная структура (α -железо). Правильный ответ – (2).

Задание 20

Третий потенциал ионизации IE_3 - это энергия, которую надо затратить на удаление электрона из двухзарядного катиона элемента:



Бор, углерод и азот – элементы второго периода, у них на втором энергетическом уровне три, четыре и пять электронов, соответственно, поэтому третий электрон удаляется со второго энергетического уровня, с орбитали $2s$ (В, С) или $2p$ (N). Магний и алюминий – элементы третьего периода, у магния на третьем энергетическом уровне - два электрона, а у алюминия – три. В атоме алюминия третий электрон удаляется с третьего уровня, а у магния – уже со второго.

Таким образом, у четырех из перечисленных элементов ионизация по третьей ступени происходит со второго энергетического уровня:

$$IE_3 = E_\infty - E_2 = -E_2,$$

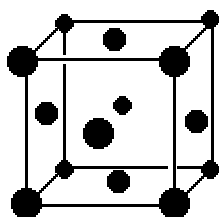
так как $E_\infty = 0$. Из этих четырех элементов ниже всего второй энергетический уровень лежит у магния, т.к. он имеет наибольший заряд ядра ($Z = 12$). Следовательно, наибольший третий потенциал ионизации - у атома магния. Правильный ответ – (4).

Задание 21

Из таблицы видно, что пятый и шестой потенциалы ионизации резко отличаются по величине от первых четырех. Это означает, что первые четыре электрона удаляются с одного энергетического уровня (внешнего), а пятый и шестой – с другого. Из перечисленных элементов четыре электрона на внешнем уровне имеет только углерод. Правильный ответ – (2).

Задание 22

(1)



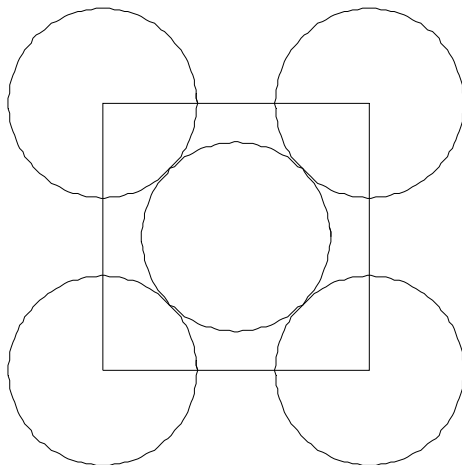
Каждый атом в вершине куба (таких атомов 8) принадлежит одновременно 8 кубам, а каждый атом в середине грани (таких атомов 6) принадлежит двум кубам. Среднее число атомов серебра на один куб: $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$.

(2) Пусть длина ребра элементарной ячейки равна a , тогда объем ячейки равен a^3 и в ней содержится 4 атома серебра. В одном моле серебра содержится $N_A/4$ таких ячеек. Молярный объем серебра:

$$V_m = M / \rho = a^3 \times N_A/4,$$

$$a = \sqrt[3]{\frac{4M}{\rho N_A}} = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 108}{10.5 \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}} = 4.09 \cdot 10^{-8} \text{ м} = 0.409 \text{ нм}.$$

(3) Рассмотрим грань кубической ячейки. Эта грань представляет собой квадрат со стороной $a = 0.409 \text{ нм}$.



На диагонали квадрата, которая равна $a\sqrt{2}$, уместаются два радиуса и один диаметр атомов серебра, т.е. всего четыре радиуса. Отсюда радиус атома равен:

$$r = \frac{a\sqrt{2}}{4} = 0.145 \text{ нм.}$$

Ответ. (2) 4. (3) 0.409 нм. (4) 0.145 нм.

Задание 23

(1) Температура кипения HF выше, чем HCl из-за водородных связей между молекулами HF. Правильный ответ – Д.

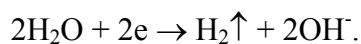
(2) Температура кипения HBr ниже, чем HI из-за более сильного взаимодействия между молекулами HI. Правильный ответ – Д.

(3) При действии концентрированной серной кислоты на KI образующийся в первый момент HI тут же окисляется до I_2 . Правильный ответ – Н.

(4) Раствор аммиака буфером не является. Буферным может быть раствор, содержащий вместе аммиак и соль аммония. Правильный ответ – Н.

(5) В чистой воде при любой температуре $[H^+] = [OH^-]$, поэтому чистая вода при любой температуре имеет нейтральную, а не кислую среду. Правильный ответ – Н. Некоторые школьники ошибочно ответили "Д" на этот вопрос, так как в чистой воде при 80°C $pH < 7$.

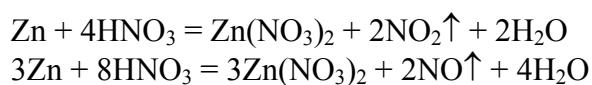
(6) При электролизе водного раствора KI на катоде происходит процесс:



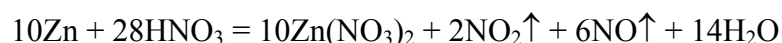
В катодном пространстве накапливаются ионы OH^- , $pH > 7$. Правильный ответ – Н.

Задание 24

Запишем уравнения реакций растворения цинка в азотной кислоте с образованием отдельно NO_2 и NO .



Для того, чтобы получить мольное соотношение $NO_2 : NO = 1:3$, надо второе уравнение умножить на 3 и сложить с первым:



Мольное соотношение $HNO_3 : Zn = 28 : 10 = 2.8 : 1$. Правильный ответ – (4).