

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ
ДЛЯ СТУДЕНТОВ 1 И 2 КУРСОВ

10 июня 2020 г.

Вариант D

Задача №1

Константа скорости радиоактивного распада изотопа ^{14}C (радиоуглерода) равна $1,21 \cdot 10^{-4} \text{ лет}^{-1}$. Фоновая активность радиоуглерода соответствует 15,3 распадам в секунду в на 1 г углерода. При анализе кусочка обуглившегося материала массой 1 г из древнего захоронения измерена активность 10,1 распада в минуту. Определите возраст захоронения. Оцените предельный возраст артефактов, поддающихся радиоуглеродному датированию, приняв, что остаточное содержание изотопа ^{14}C менее 0,1 % не определяется. (20 баллов)

Задача №2

В начале XX века (1913 г.) был предложен способ измерения заряда ядра атома для разных химических элементов по спектрам характеристического рентгеновского излучения. Зная, что частота рентгеновского K_{α} излучения меди равна $1,947 \cdot 10^{18}$ Гц, определить порядковый номер элемента с длиной волны K_{α} рентгеновского излучения $1,789 \text{ \AA}$. Какой это элемент, сколько протонов содержит ядро атомов этого элемента и какова относительная атомная масса его наиболее распространенного в природе изотопа? Запишите электронную конфигурацию атома данного химического элемента в основном состоянии.

Данный элемент образует большое количество окрашенных октаэдрических комплексных соединений. Известно, что комплексные соединения этого элемента с зарядом (3+) имеют следующие характерные полосы поглощения:

Формула	E, эВ		
$[\text{Э}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	1,62	2,63	3,6
$[\text{ЭF}_6]^{3-}$	0,99	2,05	3,07

а) Определите длину волны каждого максимума поглощения в нм и укажите, какие из них обуславливают окраску этих комплексных соединений.

б) Объясните, чем обусловлено смещение длины волны для данных комплексов и различная их окраска. (20 баллов)

Задача №3

Ионное произведение воды при 22°C равно 10^{-14} , а при температуре 90°C равно $5,2 \cdot 10^{-13}$. Вычислите: а) рН воды при температуре 90°C; б) разность значений рН при 22 и 90°C для $5 \cdot 10^{-7}$ М раствора HClO_4 . (15 баллов)

Задача №4

Для реакции окисления хлорида олова(II) перманганатом калия в подкисленном серной кислотой водном растворе запишите уравнения: 1) электродных полуреакций; 2) суммарной окислительно-восстановительной реакции в молекулярно-ионной форме; 3) суммарной окислительно-восстановительной реакции в молекулярной форме; 4) суммарной окислительно-восстановительной реакции в эквивалентной форме. Используя значения стандартных равновесных электродных потенциалов $E^\circ \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} = 1.51 \text{ В}$ и $E^\circ \text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+} = 0.15 \text{ В}$, 1) вычислите равновесный электродный потенциал системы для случая взаимодействия стехиометрических количеств реагентов (считать, что процесс протекает при $\text{pH} = 0 = \text{const}$), 2) определите константу равновесия реакции. Разницей между формальным и стандартным потенциалами можно пренебречь.

(15 баллов)

Задача №5

Навеску массой 0,1842, содержащую резорцин, растворили в 100 мл дистиллированной воды. Из полученного раствора отобрали аликвотную порцию 20 мл и прибавили 40 мл 0,1н раствора бромата калия, что составляет заведомый избыток. Также добавляют избыток раствора бромида калия, серную кислоту (50%-ную). Смесь перемешивают и оставляют на 15 минут. Затем добавляют избыток раствора иодида калия и оставляют на 10 минут. Затем добавляют небольшое количество хлороформа, слой которого окрашивается в фиолетовый цвет. Добавляют из бюретки 19,60 мл 0.1 М раствора тиосульфата натрия, при энергичном встряхивании слой хлороформа обесцвечивается. Напишите все происходящие в растворе реакции, расставьте коэффициенты, для окислительно-восстановительных реакций напишите электронно-ионный баланс (метод полуреакций). Напишите выражение для закона эквивалентов. Определите массовую долю резорцина в пробе. Ответ округлите до трех значащих цифр.

(15 баллов)

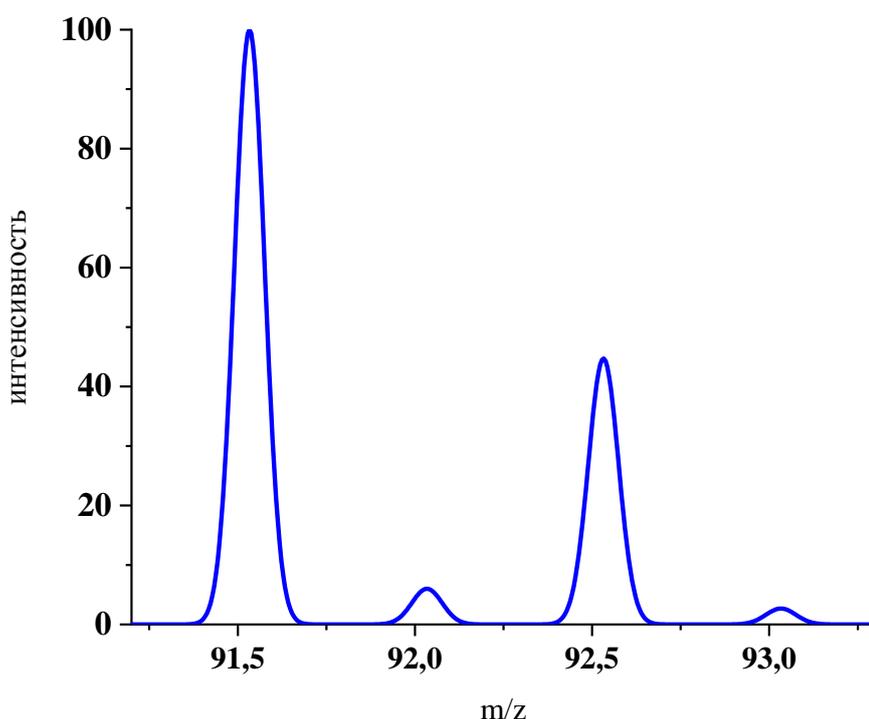
Задача №6

Металл X образует бесцветные комплексные соединения линейного строения и тетраэдрические и октаэдрические окрашенные комплексные соединения. Кристаллогидрат данного металла, полученный осторожным выпариванием раствора, образующегося в результате растворения металла в азотной кислоте, содержит одинаковое количество атомов водорода и кислорода. Массовая доля последнего составляет 64,97 %. Добавление к окрашенному водному раствору

нитрата этого металла некоторого лиганда приводит к незначительному гипсохромному смещению полосы поглощения. Сам лиганд не имеет полос поглощения в видимой области спектра, характеризуется симметричным строением, при нормальных условиях представляет собой жидкость с неприятным запахом, хорошо растворимую в воде и в этаноле.

По данным элементного анализа комплексного соединения $\omega(\text{C})=15,61\%$, $\omega(\text{H})=5,20\%$, $\omega(\text{N})=27,32\%$.

Масс-спектр, зарегистрированный в положительной развёртке, представлен на рисунке.



Масс-спектрометрия – это физический метод, основанный на измерении отношения массы к заряду m/z ионов, образующихся при ионизации вещества.

На основании данных задачи:

1. Определите металл X, обоснуйте свой ответ.
2. Определите лиганд и установите строение комплексного соединения, его геометрическую форму. Какова дентатность лиганда в зашифрованном комплексе?
3. Объясните, почему добавление лиганда к водному раствору нитрата металла приводит к гипсохромному сдвигу полосы поглощения?
4. Проанализируйте масс-спектр и сделайте отнесение двух самых интенсивных сигналов. (15 баллов)