

ЗАДАЧИ ОТБОРОЧНЫХ СОРЕВНОВАНИЙ

19 апреля 1999, Тарту

1. Один из важнейших полупроводников Ge имеет кристаллическую решетку типа алмаза, кристаллографическая структура которого приведена на рисунке:

- a) Определить координаты атомов, образующих элементарную ячейку решетки.
 - b) Определить координационное число Ge и назвать координационный многогранник.
 - c) Определить (расчетами), сколько атомов в элементарной ячейке.
 - d) Найдите константу решетки Ge, если плотность Ge равна $\rho = 5,32 \text{ г/см}^3$ и молярная масса $M=72,69 \text{ г/моль}$.
 - e) Найти, чему равен для плоскости Ge(100) угол отражения θ , если используется рентгеновское излучение с длиной волны $\lambda = 71,07 \text{ пм}$ (в качестве источника рентгеновского излучения используется МО K_α -источник).
- f) Рассчитать длину связи Ge-Ge в идеальном кристалле Ge и радиус атома Ge при допущении, что имеем дело с плотной упаковкой (уточнить, какая плотная упаковка характерна для Ge).
- h) Рассчитайте для Ge коэффициент упаковки.
- i) Чем объяснить полупроводниковые свойства Ge и его относительно высокую твердость?

2. Для осаждения катионов Zn^{2+} к 50,0 миллилитрам буферного раствора ($\text{pH}=1,00$), содержащего хлорид цинка ($c(\text{Zn}^{2+})=0.100 \text{ M}$), прибавили 50,0 миллилитров раствора сероводорода, в котором $c(\text{H}_2\text{S})=0.020 \text{ M}$. Константы диссоциации H_2S равны $K_1=1 \cdot 10^{-7}$ и $K_2=1 \cdot 10^{-13}$ и произведение растворимости сульфида цинка $K_{\text{ПР}}=2,5 \cdot 10^{-22}$.

- a) Написать уравнения всех протекающих реакций и выражения для соответствующих констант равновесия.
- b) Написать выражения закона действия масс для H_2S в исходном и конечном растворе.
- c) Рассчитайте количество оставшихся в растворе ионов Zn^{2+} (в процентах от всего количества ионов Zn^{2+}).

3. При нагревании 3,040 г оксида металла (содержит 31,58% кислорода) в атмосфере CCl_4 в качестве продуктов получают твердое вещество **A** и 1,344 дм^3 (н.у.) газа **B**. Оба продукта **A** и **B** реагируют с раствором щелочи; для полной реакции (все продукты растворимы) расходуется в обоих случаях 240,0 мл 1,000 M раствора NaOH, причем один из продуктов в обоих случаях один и тот же. При сильном нагревании на воздухе того же количества вещества **A** получают исходный оксид и 1,344 дм^3 газа **C**, при пропускании

которого сквозь водный раствор KI последний окрашивается в красно-коричневый цвет.

a) Определить металл. Написать формулу оксида.

b) Написать уравнения реакций всех протекающих реакций:

i) оксид + $\text{CCl}_4 \rightarrow \text{A} + \text{B}$; ii) $\text{A} + \text{NaOH} \rightarrow$; iii) $\text{B} + \text{NaOH} \rightarrow$; iv) $\text{A} \rightarrow \text{оксид} + \text{C}$;

v) $\text{C} + \text{KI} \rightarrow$

4. При гидролизе вещества I ($\text{C}_7\text{H}_5\text{N}$) в мягких условиях образуется вещество II ($\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$), а при полном щелочном гидролизе вещество III ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$). При восстановлении вещества II получают вещество IV ($\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$), которое дает в случае теста Гимберга прозрачный раствор, при подкислении которого образуется осадок. При восстановлении вещества III получают вещество V ($\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$), которое дает положительный результат на тест ангидридом хромовой кислоты.

В ИК спектре вещества I кроме других максимумов есть максимумы вблизи 2210 , 1600 и 1500 см^{-1} .

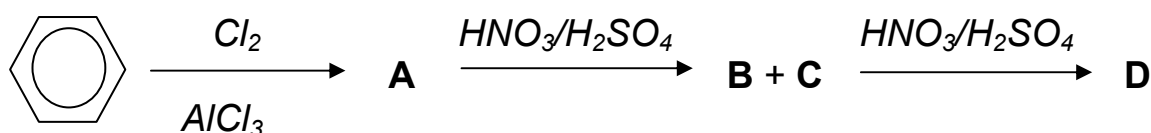
В ИК спектре вещества II кроме других максимумов есть максимумы вблизи 3400 , 3330 , 1650 , 1600 и 1500 см^{-1} , отсутствует 2210 см^{-1} .

a) Написать структурные формулы веществ I-IV и их названия.

b) Пояснить уравнениями реакций результаты теста Гимберга и ангидрида хромовой кислоты.

c) Расположите вещества I, II и IV по убыванию их основных свойств.

5. Исходя из бензола получили вещество A, при нитровании которого получили вещества B и C. При полном нитровании веществ B и C получили вещество D.



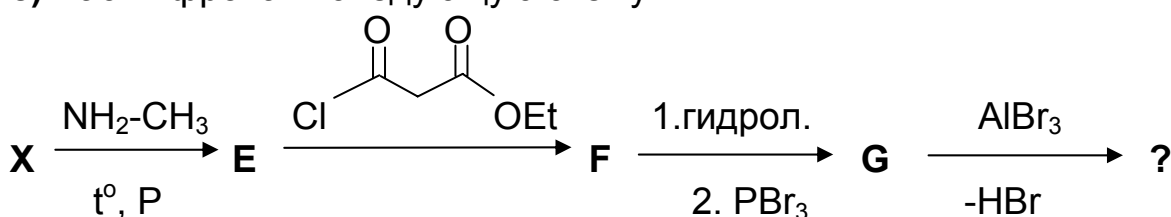
Вещества A, B, C и D могут реагировать с раствором NaOH (при различных условиях).

a) i) Какое вещество (A, B, C или D) реагирует с NaOH быстрее всех?

Обосновать ответ. ii) Расположить вещества A, B, C и D в ряд по увеличению скорости реакции с NaOH. Обосновать ответ.

b) Сравнить скорости реакции м-нитрохлорбензола (X) и веществ A, B, C и D с NaOH. Расположить все вещества в ряд по увеличению скорости реакции с NaOH. Обосновать ответ.

c) Расшифровать следующую схему:



Нарисовать структурные формулы всех веществ.

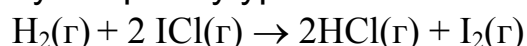
d) Вещество **H** (которое получено при реакции **X** с NH_3 (t° , P)), реагирует с ацетальдегидом (CH_3CHO). Написать структурную формулу продукта и структурные изомеры (определить конфигурации).

6. В реакторе протекает реакция $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$

При температуре 1000 К энтальпии реакции образования SO_2 и SO_3 ΔH_f° равны соответственно -361,91 и -459,59 кДж/моль и энергии Гиббса ΔG_f° соответственно -288,64 и -293,57 кДж/моль.

- Рассчитать тепловой эффект приведенной реакции ΔH° и изменение энтропии ΔS° при температуре 1000 К.
- Привести выражения для констант равновесия K_p и K_c ; рассчитать их значения при $T=1000$ К.
- Как изменится отношение числа молей SO_3 и SO_2 при остающейся постоянной концентрации O_2 , если объем реактора уменьшится в 10 раз?
- Опытные данные показывают, что в интервале температур 900-1100 К зависимость $\log K_p$ от $1/T$ прямолинейна. Определить наклон этой прямой.

7. Реакция протекает по суммарному уравнению



- При изучении кинетики реакции получили приведенные в таблице данные о начальной скорости реакции v_0 (в $\text{M}\cdot\text{s}^{-1}$) при разных концентрациях c_0 (M) исходных веществ (когда концентрации продуктов практически равны нулю).

№ опыта	$c_0(\text{H}_2)$	$c_0(\text{ICl})$	v_0
1.	0,50	1,50	$4,2 \cdot 10^{-4}$
2.	1,50	1,50	$1,3 \cdot 10^{-3}$
3.	3,00	3,00	$5,2 \cdot 10^{-3}$

Определить порядок реакции. Составить уравнение скорости реакции и рассчитать константу скорости.

- Предлагаются следующие варианты механизма реакции:

- Тримолекулярная реакция в соответствии с суммарным уравнением.
- $\text{H}_2 + \text{ICl} \rightarrow \text{HI} + \text{HCl}$ (медленная)
 $\text{HI} + \text{ICl} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{I}_2$ (быстрая)
- $\text{H}_2 + \text{ICl} \rightleftharpoons \text{HI} + \text{HCl}$ (быстрая)
 $\text{HI} + \text{ICl} \rightarrow \text{HCl} + \text{I}_2$ (медленная)
- $\text{H}_2 + \text{ICl} \rightarrow \text{HClI} + \text{H}$ (медленная)
 $\left. \begin{array}{l} \text{H} + \text{ICl} \rightarrow \text{HCl} + \text{I} \\ \text{HClI} \rightarrow \text{HCl} + \text{I} \\ \text{I} + \text{I} \rightarrow \text{I}_2 \end{array} \right\}$ (быстрые стадии)

Составить соответствующие механизмам 1.-4. кинетические уравнения, которые показывают зависимость скорости реакции от концентрации исходных веществ. Определить, который (которые) из этих механизмов согласуются с опытными данными пункта **a)** и какие не согласуются.