

Теоретические задачи

Задача 1. Разделение и идентификация ионов

Школьник изучал реакции в водном растворе между нитратами катионов A^{2+} , B^{2+} , C^{2+} , D^{2+} , E^{2+} и натриевыми солями анионов X^- , Y^- , Z^- , Cl^- , $NaOH$, а также органическим лигандом L . В некоторых случаях наблюдалось образование нерастворимых продуктов (\downarrow) и окрашенных комплексов (табл. 1).

Таблица 1

	X^-	Y^-	Z^-	Cl^-	OH^-	L
A^{2+}	***	***	***	***	белый \downarrow	***
B^{2+}	желтый \downarrow	белый \downarrow	***	***	***	BL_n^{2+} комплекс
C^{2+}	белый \downarrow	коричневый \downarrow	коричневый \downarrow	белый \downarrow	черный \downarrow	CL^{2+} , CL_2^{2+} комплексы
D^{2+}	***	красный \downarrow	***	***	***	***
E^{2+}	***	красный \downarrow	белый \downarrow	***	***	***

*** = реакция не происходит

- 1.1 Предложите схему разделения катионов A^{2+} , B^{2+} , C^{2+} , D^{2+} , E^{2+} в нитратном водном растворе с использованием в качестве реагентов различных водных растворов, содержащих анионы X^- , Y^- , Z^- , Cl^- , OH^- . Для каждой стадии разделения запишите формулу продукта реакции.
- 1.2 Предложите схему разделения анионов X^- , Y^- , Z^- , Cl^- , OH^- (катионы – ионы натрия) в водном растворе с использованием в качестве реагентов различных водных растворов, содержащих катионы A^{2+} , B^{2+} , C^{2+} , D^{2+} , E^{2+} . Для каждой стадии разделения запишите формулу продукта реакции.
- 1.3 У белого осадка BY_2 и коричневого осадка CY_2 произведения растворимости (K_{sp}) при 25 °C составляют соответственно 3.20×10^{-8} и 2.56×10^{-13} .
 - 1.3.1 Рассчитайте растворимость BY_2 .
 - 1.3.2 Рассчитайте растворимость CY_2 .

1.4 В мерные колбы на 50 мл внесли по 2 мл 8.2×10^{-3} М растворов B^{2+} . В колбы добавили различные объемы 1.0×10^{-2} М раствора лиганда L. Объемы растворов в каждой из колб довели до 50 мл водой. При длине волны 540 нм в кюветах длиной 1.0 см измерили светопоглощение (A) растворов (окраска обусловлена образованием комплексов BL_n). Результаты измерений приведены в табл. 2. Катион B^{2+} и лиганд L при 540 нм свет не поглощают. [Метод молярных отношений]

1.4.1 Рассчитайте значение n (координационное число) в комплексе BL_n^{2+} .

1.4.2 Рассчитайте константу устойчивости (K_f) комплекса BL_n^{2+} .

Таблица 2

Объем добавленного раствора L V_L (мл)	Светопоглощение (A)	Объем добавленного раствора L V_L (мл)	Светопоглощение (A)
1.00	0.14	2.00	0.26
3.00	0.40	4.00	0.48
5.00	0.55	6.00	0.60
7.00	0.64	8.00	0.66
9.00	0.66	10.00	0.66

1.5 Твердое растворимое вещество NaY очень медленно добавили к водному раствору с концентрациями катионов B^{2+} 0.10 М и катионов C^{2+} 0.05 М (раствор приготовлен из соответствующих нитратов).

1.5.1 Какой из катионов (B^{2+} или C^{2+}) осаждается первым? Какая концентрация $[Y^-]$ необходима для начала осаждения? [Разделение осаждением]

1.5.2 Чему равны концентрации аниона Y^- и оставшегося в растворе катиона после полного осаждения первого катиона (примите, что после полного осаждения первого катиона его концентрация в растворе $\leq 10^{-6}$ М)? Можно ли разделить B^{2+} и C^{2+} методом осаждения, используя ион Y^- как осадитель?

Задача 2. Получение и использование радиоактивных изотопов

Радиоактивные изотопы используют в медицинской диагностике, терапии, химическом анализе. Многие радиоактивные изотопы, например P-32 (массовое число 32) и Co-60, можно получить, облучая нейтронами в ядерном реакторе подходящие вещества. Некоторые радиоактивные изотопы, например C-14 и T-3 (тритий), получают в естест-

венных условиях при бомбардировке в атмосфере атомов N-14 нейтронами космического излучения. (Атомные номера T и H, C, N, P, Co и нейтрона равны 1, 6, 7, 15, 27 и 0 соответственно. P-32 обозначает $^{32}_{15}\text{P}$).

- 2.1** Напишите уравнения ядерных реакций, приводящих к образованию C-14 и T-3 при бомбардировке атомов N-14 в атмосфере нейтронами космического излучения.
- 2.2** Изотоп C-14 используется в радиоуглеродном методе определения возраста. Активность (A , распад·мин⁻¹) изотопа C-14 пропорциональна числу атомов C-14 (N):

$$A = \varepsilon\lambda N, \quad (1)$$

где ε – коэффициент чувствительности детектора по отношению к C-14, λ – константа радиоактивного распада. За время t число атомов C-14 снижается от исходного (N_0) до текущего (N) согласно экспоненциальному закону:

$$N = N_0 e^{-\lambda t}. \quad (2)$$

Период полураспада ($t_{1/2}$) изотопа C-14 составляет 5730 лет. Активность C-14 в живых организмах (A_0) практически постоянна и составляет около 16.5 распадов·мин⁻¹ (в расчете на 1 г·углерода). После смерти животного или растения активность C-14 с течением времени падает.

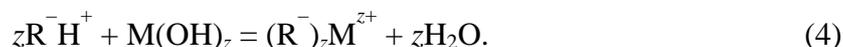
- 2.2.1** Напишите уравнение, выражающее зависимость активности A от времени, если исходная активность равна A_0 .
- 2.2.2** Активность C-14 в древесине старинного корабля равна 10.2 распадов·мин⁻¹ (в расчете на 1 г·углерода). Рассчитайте возраст корабля.
- 2.3** Радиоактивный изотоп P-32 используют в биологических исследованиях. Его можно получить в ядерном реакторе, бомбардируя нейтронами атомы P-31. Скорость образования (Rp) атомов P-32 задается выражением

$$Rp = N\Phi\delta, \quad (3)$$

где N – число атомов P-31, $\delta = 0.9 \times 10^{-24}$ см²/атом – сечение захвата нейтронов атомами P-31, Φ – интенсивность потока нейтронов (нейтрон/(см²·с)) в ядерном реакторе. Приняв коэффициент чувствительности детектора (ε) по отношению к P-32 равным 1.0, скорость распада (Rd) и активность (A) P-32 в реакторе как функции числа атомов P-32 (N^*) оценивают по формулам

$$Rd = N\Phi\delta e^{-\lambda t}, \quad (4)$$

Катионообменник R^-H^+ можно перевести в формы R^-M^+ или $(R^-)_z M^{z+}$ реакцией R^-H^+ с гидроксидом металла $M(OH)_z$. Происходящий процесс приближенно описывают уравнения:

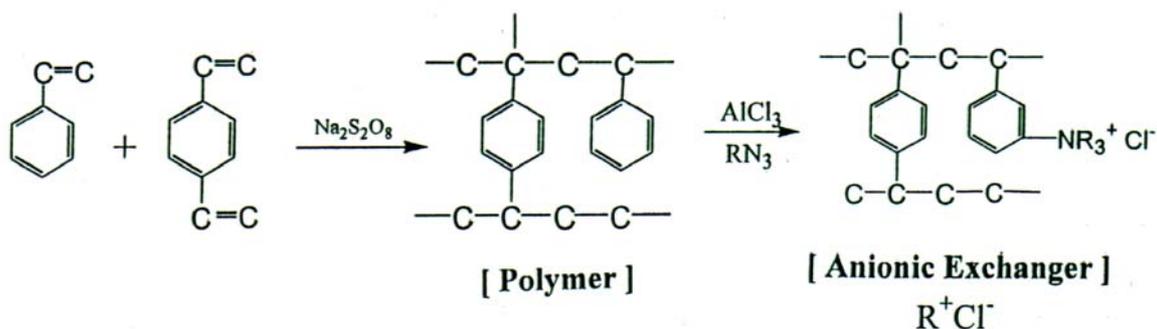


3.1 Катионообменник R^-Na^+ использовали для удаления $CaCl_2$ из водопроводной воды.

3.1.1 Приведите уравнение реакции связывания Ca^{2+} катионообменником R^-Na^+ .

3.1.2 Вместо R^-Na^+ использовали другой ионообменник, R^-H^+ . (а) Приведите уравнение реакции поглощения Ca^{2+} ионообменником R^-H^+ . (б) Объясните, какой из ионообменников, R^-H^+ или R^-Na^+ , подходит для очистки питьевой воды.

3.2 Органический анионообменник R^+Cl^- можно синтезировать полимеризацией смеси стирола с дивинилбензолом и последующей обработкой полученного сополимера кислотой Льюиса $AlCl_3$ и третичным амином NR_3 (см. схему 2).



[Scheme 2]

Анионообменник R^+OH^- можно получить при химической реакции ионообменника R^+Cl^- с 3.0 М раствором $NaOH$:



3.2.1 Объясните, как с помощью анионообменника можно удалить из раствора ионы H^+ . Напишите уравнение реакции.

3.2.2 Объясните, как с использованием анионообменника R^+OH^- можно определить содержание ионов SO_4^{2-} в водопроводной воде. Напишите уравнения необходимых реакций.

Емкость (S) катионообменника R^-H^+ по отношению к поглощаемому иону можно выразить как количество вещества иона (в моль) в 1 мл раствора, поглощаемое 1 г ионообменника. Емкость рассчитывают по уравнению

$$S = ([RM] + [RH]) \times 10^{-3}. \quad (6)$$

Емкость (S) катионообменника R^-H^+ по отношению к ионам M^+ в водном растворе можно оценить, зная константу равновесия K_c , коэффициент распределения K_d и равновесные концентрации ионов M^+ и H^+ в водном растворе.

3.3 Докажите, что уравнение, связывающее K_d , S , K_c , $[M^+]$ и $[H^+]$ имеет вид:

$$1 / K_d = [M^+] / (S \cdot 10^3) + [H^+] / (S \cdot K_c \cdot 10^3). \quad (7)$$

3.4 Ионообменники применяют как стационарные фазы в ионообменной жидкостной хроматографии для поглощения и разделения различных ионов. Например, выбрав в качестве элюента раствор NaOH, с помощью анионообменника R^+OH^- можно разделить ионы X^- и Y^- . Хроматограмма процесса разделения ионов X^- и Y^- на 30 см анионообменной колонке представлена на рис. 1.

Обозначения: t_1 , t_2 и t_0 – времена удерживания (t_R) ионов X^- , Y^- и чистого элюента (NaOH) в колонке, соответственно, ω_1 и ω_2 – полуширины пиков для X^- и Y^- . Число теоретических тарелок N и высота теоретической тарелки H вычисляются по приводимым ниже формулам:

$$N = 16 (t_R / \omega)^2, \quad (8)$$

$$H = L / N, \quad (9)$$

где L – длина колонки.

Разрешающую способность (R) колонки и *фактор разделения* (α) X^- и Y^- рассчитывают по уравнениям:

$$R = 2 (t_2 - t_1) / (\omega_1 + \omega_2), \quad (10)$$

$$\alpha = (t_2 - t_0) / (t_1 - t_0). \quad (11)$$

3.4.1 Рассчитайте среднее число теоретических тарелок N колонки.

3.4.2 Рассчитайте высоту тарелки H .

3.4.3 Рассчитайте разрешающую способность R для ионов X^- и Y^- в используемой хроматографической системе.

3.4.4. Рассчитайте фактор разделения (α) ионов X^- и Y^- .

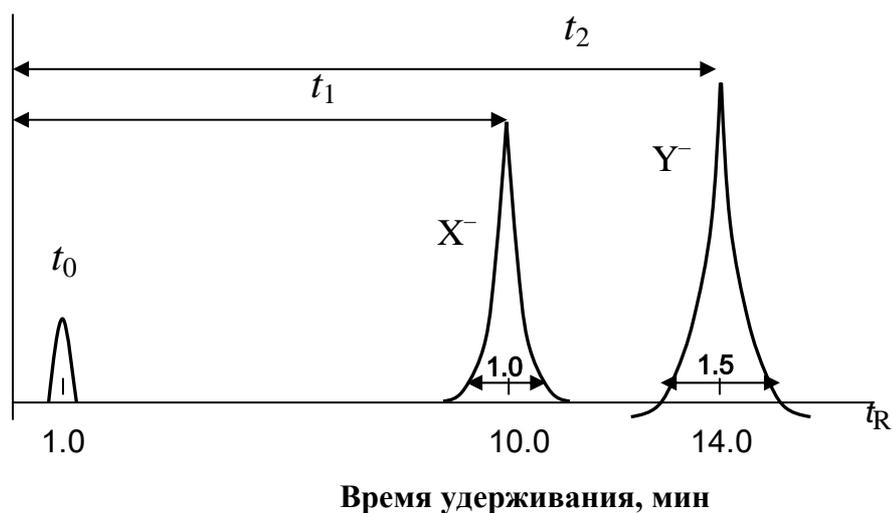


Рис. 1. Хроматограмма ионов X^- и Y^- .

3.5 Некоторые ионообменники имеют неорганическую природу. Наиболее известный пример неорганических ионообменников – цеолиты $[(M^{z+})(Al_2O_3)_m / (SiO_2)_n]$ ($M^{z+} = Na^+, K^+$ или Ca^{2+}, Mg^{2+}). Примеры некоторых цеолитов представлены на рис. 2.

Цеолит в натриевой форме (далее обозначен как $Z-Na^+$) с размером пор 13 \AA – важный ионообменник для удаления ионов Ca^{2+} или Mg^{2+} из водопроводной воды. Цеолиты с определенными размерами пор способны с высокой селективностью адсорбировать различные молекулы, например, H_2O или изобутана. Благодаря этому цеолиты можно использовать в качестве молекулярных сит. Цеолиты применяют также как катализаторы. Например, скорость крекинга одного из компонентов нефти – изобутана – повышается после его адсорбции цеолитом.

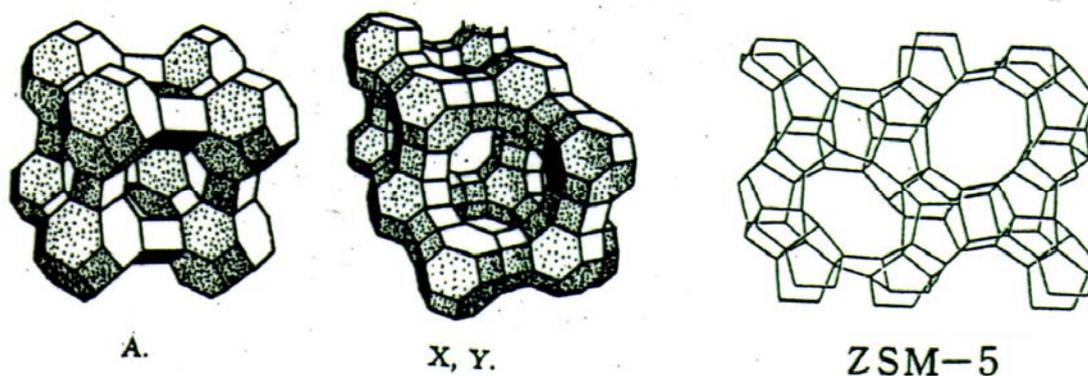


Рис. 2. Различные типы цеолитов.

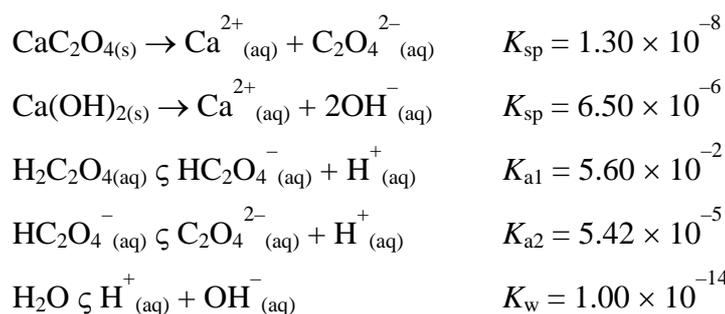
- 3.5.1** Напишите уравнение реакции, происходящей при удалении ионов Ca^{2+} из водопроводной воды на ионообменной колонке, заполненной цеолитом Z-Na^+
- 3.5.2** Напишите уравнение реакции, происходящей при поглощении ионов K^+ цеолитом Z-Na^+ .

Задача 4. Определение ионов кальция осаждением с последующим окислительно-восстановительным титрованием

Определить содержание кальция в растворе можно по следующей методике.

- Шаг 1** К подкисленному раствору добавить несколько капель раствора индикатора метилового красного. Затем при тщательном перемешивании прибавить раствор $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.
- Шаг 2** Добавить мочевины $((\text{NH}_2)_2\text{CO})$ и осторожно кипятить раствор до перехода окраски в желтую (это обычно занимает 15 мин). Осаждается CaC_2O_4 .
- Шаг 3** Отфильтровать горячий раствор, для удаления избытка ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ промыть осадок CaC_2O_4 ледяной водой.
- Шаг 4** Растворить CaC_2O_4 в горячем 0.1 М растворе H_2SO_4 (ионы Ca^{2+} переходят в раствор, образуется $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$). Раствор, содержащий $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, оттитровать стандартизованным раствором KMnO_4 до появления бледно-розовой окраски.

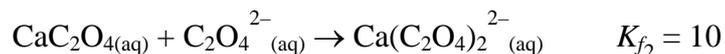
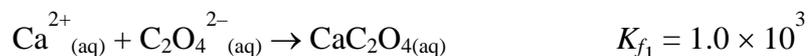
Уравнения реакций и константы равновесия:



- 4.1** Напишите уравнение реакции, происходящей при добавлении мочевины (шаг 2).
- 4.2** С использованием описанной выше процедуры определяли содержание кальция в 25.00 мл водного раствора. На последнем шаге методики на титрование израсходовали 27.41 мл $2.50 \cdot 10^{-3}$ М раствора KMnO_4 . Найдите концентрацию ионов Ca^{2+} в исходном растворе.

- 4.3 Рассчитайте растворимость CaC_2O_4 в водном растворе с $\text{pH} = 4.0$ (отличием коэффициентов активности от 1 можно пренебречь).

В описанном выше анализе пренебрегли возможным источником погрешности. При добавлении избытка ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ на шаге 1 осаждение CaC_2O_4 может быть неполным:



- 4.4 Рассчитайте равновесные концентрации в растворе ионов Ca^{2+} и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ для условий максимально полного осаждения CaC_2O_4 .
- 4.5 Рассчитайте концентрации H^+ и Ca^{2+} в насыщенном растворе CaC_2O_4 . Отличием коэффициентов активности от 1 можно пренебречь. Явно сформулируйте все предположения, допускаемые при расчетах.

Задача 5. Азот в сточных водах

Важнейшие азотсодержащие химические формы в природных и сточных водах – нитраты, нитриты, аммиак, соли аммония и органический азот. Эти формы, а также газообразный азот, являются компонентами цикла азота и участвуют в биохимических реакциях взаимопревращения.

5.1 Для определения органического азота в сточных водах часто используют метод Кьельдаля. На первой стадии органические соединения в образце воды разлагают нагреванием с концентрированной H_2SO_4 , K_2SO_4 и HgSO_4 . После разложения органических веществ раствор нейтрализуют концентрированным NaOH и выполняют перегонку. Выделяющийся при этом газ растворяют в избытке раствора борной кислоты, а затем титруют полученный раствор 0.02 н. раствором H_2SO_4 .

5.1.1 Какой продукт образуется на стадии разложения органических веществ?

5.1.2 Какой газ выделяется при добавлении NaOH ?

5.1.3 Напишите уравнение реакции этого газа с борной кислотой.

5.1.4 Напишите уравнение реакции, происходящей при титровании на последней стадии методики анализа.

5.1.5 Какой из перечисленных ниже индикаторов лучше всего использовать при титровании на последней стадии методики анализа? Объясните ваш выбор.

Индикаторы: Метилоранж (интервал перехода окраски pH 3.1 – 4.4), фенолфталеин (интервал перехода pH 8.0 – 9.6).

5.2 Нитриты вызывают у детей болезнь метгемоглобинемии. В лаборатории нитрит-ионы можно определить колориметрически. Выполняя анализ, готовят серию растворов с различными концентрациями нитрит-ионов. Учитывая, что нитрит-ионы легко окисляются в присутствии влаги, их рабочие растворы подлежат стандартизации. Для этого к нитритному раствору добавляют известный избыток стандартного раствора KMnO_4 и раствор H_2SO_4 . Затем к полученному раствору прибавляют известный избыток $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, в результате чего раствор обесцвечивается. Наконец, выполняют обратное перманганатометрическое титрование полученной смеси стандартным раствором KMnO_4 .

5.2.1 Напишите уравнение реакции нитрит-ионов с раствором KMnO_4 .

5.2.2 Напишите уравнение реакции, происходящей при обратном титровании.

5.2.3 С использованием указанных ниже обозначений запишите формулу для расчета концентрации азота.

A: мг/мл *N* в рабочем растворе NaNO_2

B: общий объем (мл) использованного стандартного раствора KMnO_4

C: молярная концентрация стандартного раствора KMnO_4

D: общий объем (мл) использованного стандартного раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, мл

E: молярная концентрация стандартного раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

F: объем (мл) рабочего раствора NaNO_2 , взятого для титрования

Задача 6. Применение изотопов в масс-спектрометрии

Многие элементы состоят из нескольких изотопов. В таких случаях атомную массу элемента рассчитывают с учетом их распространенности. Например, содержание ^{35}Cl примерно втрое превосходит содержание ^{37}Cl , из-за чего атомная масса хлора равна примерно 35.5. В масс-спектрометрии наблюдают пики, соответствующие не средней атомной массе элементов, а пики отдельных изотопов. (^{35}Cl 75.77%, ^{37}Cl 24.23%, ^{12}C 98.9%, ^{13}C 1.1%, ^{79}Br 50.7%, ^{81}Br 49.3%)

6.1 При газохроматографическом/масс-спектрометрическом анализе 2,3,7,8-тетрахлорированный диоксин (2,3,7,8-TCDD) характеризуют как временем удерживания (временем пролета), так и отношением числа ионов *M* и *M*+2. Рассчитайте теоретическое отношение числа этих ионов. Интенсивности пиков различных изотопов можно найти с использованием формулы $(a + b)^n$, где *a* – доля легкого изотопа, *b* – доля тяжелого изотопа, *n* – число атомов хлора.

- 6.2** В количественном анализе, если сигнал молекулярного иона перекрывается с сигналами других соединений, в его интенсивность следует внести поправку. Для количественного анализа соединения с молекулярной массой 136, не содержащего галогенов, решили регистрировать молекулярный ион. Предложите уравнение для расчета исправленной величины сигнала, если одновременно с анализируемым веществом на детектор попадает (имеет то же самое время пролета) *n*-бутилбромид.

Задача 7. Атомные орбитали

Один из способов описания формы атомных орбиталей атома водорода – использование узловых поверхностей или узлов, т.е. точек, в которых плотность вероятности равна 0. Согласно квантовой механике, число узлов возрастает при увеличении квантового числа *n*. Для данного набора орбиталей *nlm*, существует (*n-l-1*) радиальных узлов и *l* угловых узлов.

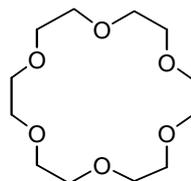
- 7.1** Опишите распределение плотности вероятности для *1s*, *2s* и *3s* орбиталей. Сколько узловых точек имеет каждая из этих орбиталей?
- 7.2** Опишите распределение плотности вероятности для *2p_z* и *3p_z* орбиталей. Сколько узловых точек имеет каждая из этих орбиталей?
- 7.3** Представьте, что вы двигаетесь вдоль оси *z*, начав движение на значительном расстоянии от ядра, проходите через ядро и достигаете дальней точки на противоположном конце оси. Сколько узловых поверхностей вы должны будете пересечь для каждой из следующих орбиталей: *1s*, *2s*, *3s*, *2p_z* и *3p_z*?

Задача 8. Межмолекулярные силы

Межмолекулярные силы действуют между молекулами, а не внутри их. Ион-дипольное и диполь-дипольное взаимодействие – два основных типа межмолекулярного взаимодействия.

8.1 Ион-дипольное взаимодействие

Пример ион-дипольного взаимодействия – взаимодействие иона Na^+ с полярными молекулами, такими как вода. Ниже показаны ион натрия, молекула воды и молекула краун-эфира.

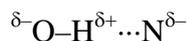


8.1.1 Изобразите геометрическую структуру продуктов взаимодействия иона натрия и молекул воды.

8.1.2 Изобразите схему взаимодействия (продукт) иона натрия с молекулой краун-эфира.

8.2 Диполь-дипольное взаимодействие

Водородную связь можно рассматривать как особый вид диполь-дипольного взаимодействия. Сильные водородные связи возникают между молекулами, в которых атом водорода связан с атомом, имеющим высокую электроотрицательность, таким как азот, кислород и фтор.



Водородная связь – сильная по сравнению с другими видами межмолекулярного взаимодействия, ее энергия составляет примерно 15 – 40 кДж/моль. Водородная связь настолько прочна, что в некоторых случаях она сохраняется даже в газовой фазе.

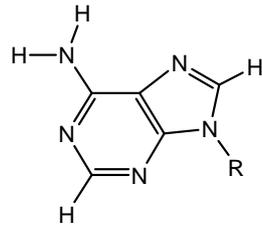
8.2.1 В газообразном фтороводороде большинство молекул HF ассоциированы в частицы (HF)₆. Изобразите структуру этого гексамера.

8.2.2 Нарисуйте схему, показывающую водородные связи между двумя молекулами уксусной кислоты (CH₃CO₂H).

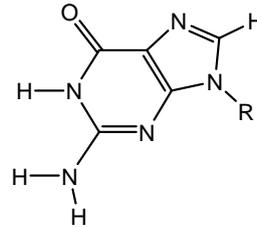
8.3 Водородные связи с живой природе

Некоторые химические реакции в живых организмах протекают с участием сложных структур, таких как белки и ДНК. В этих реакциях отдельные связи должны легко разрываться и вновь образовываться. Водородная связь – единственный тип связывания, который обладает необходимой для этого энергией.

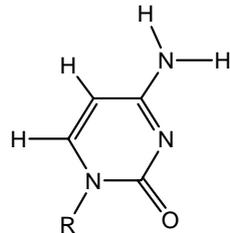
Основой функционирования ДНК является двойная спираль с комплементарными основаниями на каждой из цепей. Основания образуют между собой водородные связи.



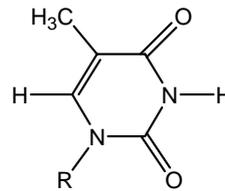
Аденин (А)



Гуанин (G)



Цитозин (С)



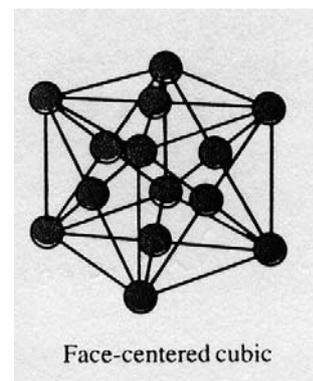
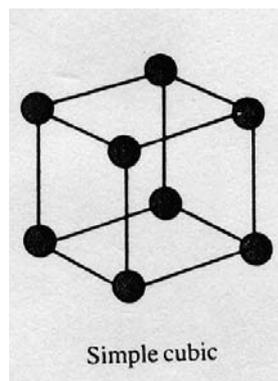
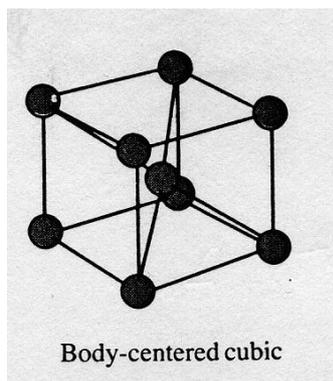
Тимин (Т)

Органические основания, входящие в состав ДНК

- 8.3.1** Существует два вида пар оснований, связанных водородными связями в молекуле ДНК: Т–А и G–С. Изобразите эти пары оснований и покажите водородные связи между ними.

Задача 9: Кристаллические упаковки

Существует три вида кубических элементарных ячеек для твердых тел: простая кубическая (simple cubic), объемно-центрированная (body-centered) кубическая и гранецентрированная (face-centered) кубическая. Они изображены на рисунке.



- 9.1** Сколько ближайших соседей имеют атомы в каждой из упаковок?
9.2 Эффективность упаковки определяется следующим образом:

$$f_v = \frac{\text{объем, занятый сферами в элементарной ячейке}}{\text{объем элементарной ячейки}}$$

Чему равно значение f_v для каждой из упаковок?

- 9.3 Серебро имеет кубическую структуру с плотнейшей упаковкой, т.е. объемно-центрированную кубическую структуру. Радиус атома серебра равен 144 пм. Рассчитайте плотность металлического серебра.
- 9.4 Рентгеновская дифракция часто используется для определения структуры кристаллов. В одном из экспериментов наблюдалась дифракция рентгеновских лучей на кристалле LiF ($d = 201$ пм) и была зарегистрирована дифракция первого порядка при угле 34.68° . Рассчитайте длину волны рентгеновского излучения.

Задача 10. Применение переходных металлов

Переходные металлы широко распространены в земной коре. Изделия из этих металлов можно обнаружить в нашей повседневной жизни: железные трубы, медная проволока, хромированные части автомобилей и т.д.

10.1 Свойства хрома

Хром представляет собой серебристо-белый блестящий металл. Его название (по гречески *chroma* означает окраска) связано с существованием у него множества окрашенных соединений. Яркий цвет соединений хрома(VI) обуславливает их использование в красках для художников и при производстве керамической глазури.

10.1.1 В кислых растворах желтый хромат-ион (CrO_4^{2-}) переходит в оранжевый дихромат-ион ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Напишите уравнение этой реакции.

10.1.2 Укажите степень окисления каждого из атомов металла в хромат- и дихромат-ионах.

10.1.3 Является ли превращение хромата в дихромат окислительно-восстановительной реакцией? Поясните.

10.1.4 Что является основным фактором, определяющим положение равновесия в этом процессе?

10.1.5 Изобразите трехмерную структуру ионов CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

10.2 Использование хрома

Бамперы старых автомобилей были покрыты слоем хрома. Для этого их погружали в подкисленный раствор $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и использовали в качестве катода в электролитической ячейке. (Относительная атомная масса хрома равна 51.996; постоянная Фарадея: $F = 96485$ Кл·моль⁻¹.)

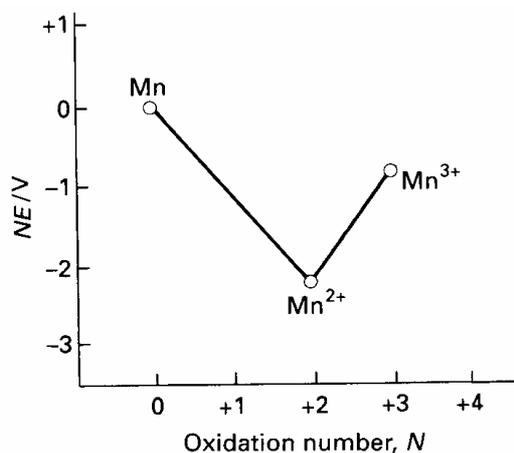
- 10.2.1** Приняв, что на аноде протекает окисление воды, напишите уравнения двух полуреакций и суммарное уравнение реакции, протекающей при хромировании.
- 10.2.2** Сколько моль газообразного кислорода выделится при осаждении 52.0 г хрома?
- 10.2.3** Сколько времени понадобится для осаждения 52.0 г хрома, если электролиз вести при токе 10.0 А?
- 10.2.4** Поясните с химической точки зрения, в чем заключается смысл использования хрома в качестве декоративного покрытия металлов.

Задача 11. Электрохимия неорганических соединений

Неорганические соединения часто содержат один и тот же химический элемент в различных степенях окисления, например, известно много соединений марганца, в которых он проявляет степени окисления от 0 до +7. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал полуреакций измеряется по отношению к водородному электроду. В данной задаче процесс восстановления $\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$ ($E^\circ = -1.18$ В) записывается в виде $\text{Mn}^{2+} (-1.18) \text{Mn}$. Для Mn в кислых растворах процессы восстановления: $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}$ могут быть представлены следующим образом:

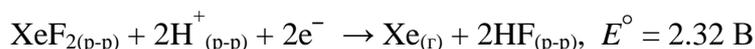


Самопроизвольная окислительно-восстановительная реакция протекает, если ее ЭДС положительна. Диаграмма Фроста, представляющая собой зависимость величины nE° (n – число переносимых в полуреакции электронов) окислительно-восстановительной пары $\text{X}(N) / \text{X}(0)$ от степени окисления N элемента X, используется для представления наиболее стабильных форм соединений в различных состояниях окисления. Диаграмма Фроста для $\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{2+} / \text{Mn}$ приведена ниже.

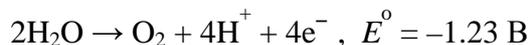


- 11.1** Окислительно-восстановительный потенциал зависит от концентрации частиц в растворе. Используя уравнение Нернста, рассчитайте ЭДС гальванического элемента $\text{Mn}_{(\text{тв})}|\text{Mn}^{2+}_{(\text{р-р})} (1 \text{ М})||\text{Mn}^{2+}_{(\text{р-р})}|\text{MnCO}_3|\text{Mn}_{(\text{тв})}$ при 25°C , если концентрация ионов Mn^{2+} в правой части элемента составляет $1.0 \times 10^{-8} \text{ М}$. Произведение растворимости ($K_{\text{сп}}$) MnCO_3 равно 1.8×10^{-11} .
- 11.2** Для кислорода стандартный редокс-потенциал в кислых растворах может быть представлен в виде $\text{O}_2 (0.70) \text{ H}_2\text{O}_2 (1.76) \text{ H}_2\text{O}$. Постройте диаграмму Фроста для кислорода и на основе диаграммы рассчитайте потенциал полуреакции восстановления O_2 до H_2O . Может ли H_2O_2 самопроизвольно подвергаться диспропорционированию?

Дифторид ксенона может быть получен при освещении солнечным светом сосуда со смесью ксенона и фтора, не содержащей следов влаги. Полуреакция восстановления XeF_2 описывается уравнением:



- 11.3** Используя теорию отталкивания электронных пар валентных орбиталей (VSEPR), определите число электронных пар и предскажите геометрию молекулы XeF_2 . Покажите, что XeF_2 разлагается в водном растворе с выделением O_2 и рассчитайте E° для этой реакции. В какой среде – кислой или щелочной – это разложение будет протекать с большей скоростью? Поясните почему.

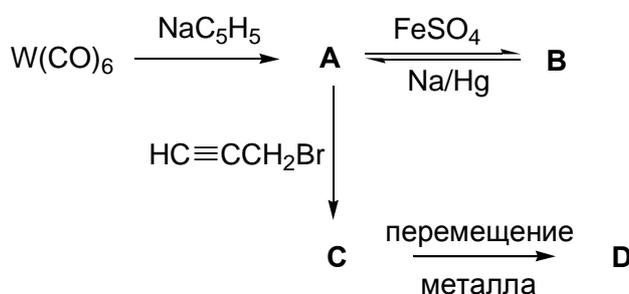


Задача 12. Карбонилы металлов

Монооксид углерода, способный выступать в качестве донора двух пар электронов, может связываться с атомами переходных металлов с образованием карбониллов. Например, железо образует пентакарбонил $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Тетракарбонил никеля $\text{Ni}(\text{CO})_4$ используется для очистки никеля в процессе Монда. Подсчет электронов в этих соединениях показывает, что они подчиняются правилу 18-ти электронов. Кобальт и марганец образуют с CO биядерные комплексы $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, соответственно. (Mn имеет электронную конфигурацию $[\text{Ar}](3d)^5(4s)^2$). Связь металл-металл между атомами рассматривается как необходимое условие выполнения правила 18-ти электронов. Циклопентадиенил анион C_5H_5^- также широко используется в качестве η^5 -лиганда. Например, ферроцен $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ – классическое соединение, подчиняющееся правилу 18-ти электронов.

Взаимодействие $W(CO)_6$ с циклопентадиенидом натрия NaC_5H_5 приводит к неустойчивому на воздухе соединению **A**. Окисление **A** с помощью $FeSO_4$ дает соединение **B**. Соединение **A** также может быть получено при реакции **B** с амальгамой натрия (Na/Hg), являющейся сильным восстанавливающим агентом. В области $1600-2300\text{ см}^{-1}$ ИК-спектра **A** имеются полосы поглощения при 1744 и 1894 см^{-1} , а у вещества **B** – полосы поглощения при 1904 и 2010 см^{-1} . Соединение **A** является сильным нуклеофилом и хорошим исходным материалом для синтеза металлорганических соединений, содержащих связи металл-углерод. Реакция **A** с пропаргилбромидом ($HC\equiv CCH_2Br$) приводит к соединению **C**, содержащему σ -связи металл-углерод. При комнатной температуре соединение **C** превращается в соединение **D**. Было обнаружено, что вещества **C** и **D** имеют одинаковый состав. Химический сдвиг (δ) групп CH_2 и CH в ЯМР-спектрах, а также константы связывания J_{H-H} пропаргилбромида, веществ **C** и **D** в соответствующих спектрах 1H NMR приведены в таблице.

1H NMR	$HC\equiv CCH_2Br$	C	D
$\delta(CH_2)$	3.86	1.90	4.16
$\delta(CH)$	2.51	1.99	5.49
J_{H-H} (Гц)	2.7	2.8	6.7

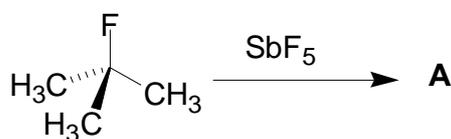


- 12.1 Объясните различие в ИК-спектрах соединений **A** и **B**.
- 12.2 Изобразите структурные формулы соединений **A**, **B**, **C** и **D**.
- 12.3 Превращение **C** в **D** включает миграцию (перемещение) металла к пропаргил лиганду. Какой продукт получится, если для синтеза **C** использовать $DC\equiv CCH_2Br$? Изобразите его структуру.

Задача 13. Карбокатионы и ароматичность

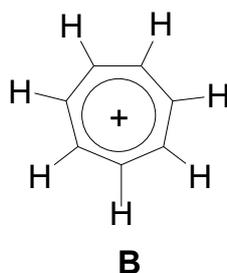
Карбокатионы – это высоко реакционноспособные интермедиаты с зарядом на центральном атоме углерода +1 и тремя группами, связанными с этим атомом. Центральный атом электронодефицитен, он располагается в той же плоскости, что и три другие связанные с ним атома. Одним из основных инструментальных методов исследования структуры и свойств карбокатионов является протонный ЯМР. В суперкислотных средах, таких, как SbF_5 , можно получать и с помощью ЯМР непосредственно наблюдать стабильные карбокатионы. SbF_5 – сильная кислота Льюиса, образующая комплексы со слабыми основаниями, наподобие F^- , с которым дает SbF_6^- .

13.1 Какой продукт (А) образуется в следующей реакции?



13.2 Измерили два спектра ПМР соединения $(\text{CH}_3)_3\text{CF}$: один – чистого вещества, а другой – вещества, растворенного в SbF_5 . В одном спектре (спектр I) присутствовал синглет при δ 4.35, а в другом (спектр II) – дублет при δ 1.30 с константой спин-спинового взаимодействия взаимодействия $J = 20$ Гц. Какой из спектров соответствует раствору $(\text{CH}_3)_3\text{CF}$ в SbF_5 ?

13.3 Один из наиболее стабильных карбокатионов – ион тропилия **В**. Сколько π -электронов он содержит?

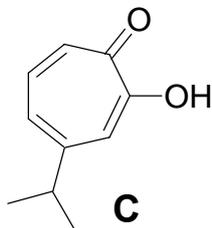


13.4 Принадлежит ли ион тропилия к ароматическим соединениям? Объясните свой ответ.

13.5 В спектре ПМР бензола химический сдвиг $\delta = 7.27$. Похож ли спектр иона тропилия на спектр бензола? Выберите правильное утверждение.

- (i) Наблюдается синглет при δ 9.17.
- (ii) Наблюдается синглет при δ 5.37
- (iii) Наблюдается триплет при δ 9.17.
- (iv) Наблюдается триплет при δ 5.37.

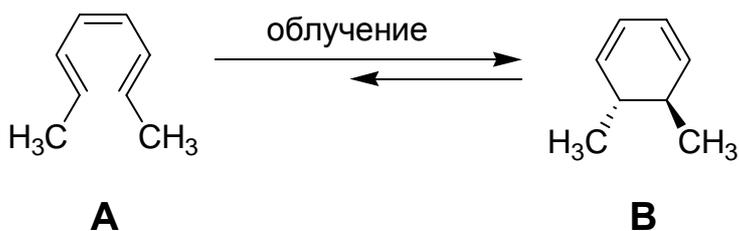
- 13.6 Первым примером небензоидного ароматического соединения стал 4-изопропилтрополон **C**. Его выделил из кипарисов в 1938 г. профессор Национального Тайваньского университета Т. Нозое. Изобразите резонансную(-ые) структуру(-ы), иллюстрирующие ароматичность **C**.



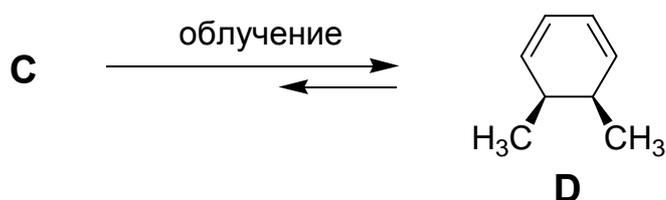
- 13.7 Протон OH-группы в трополоне – кислотный. 3 моля трополона **C** могут взаимодействовать с 1 молем трис(2,4-пентандионато)железа(III) ($\text{Fe}(\text{acac})_3$) с образованием красного комплекса **D**. Какова структура **D**?

Задача 14. Фотохимическое образование и раскрытие циклов

Известно, что под действием света 1,3,5-гексатриен претерпевает циклизацию с образованием 1,3-циклогексадиена. Фотохимическая реакция происходит обратимо и стереоспецифически. Так, облучение (2*E*,4*Z*,6*E*)-октатриена (**A**) ультрафиолетовым светом приводит к образованию циклогексадиена (**B**). Выбор длины волны излучения зависит от положения максимума полосы поглощения облучаемого соединения, а само положение максимума связано с числом сопряженных двойных связей в цепи.

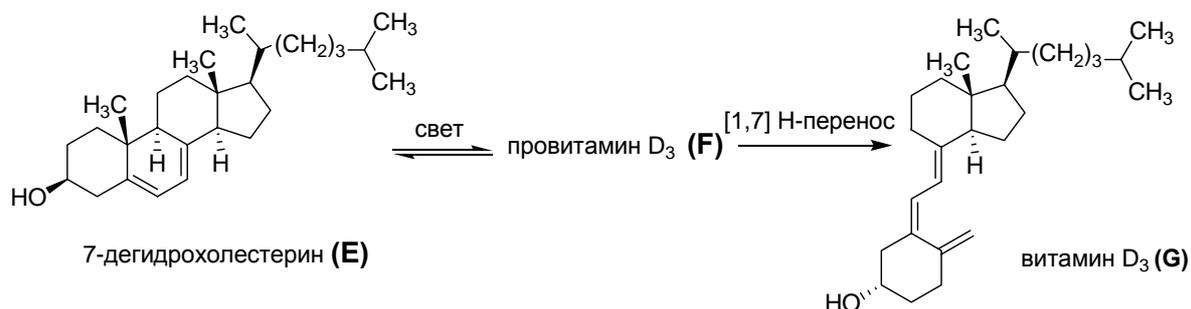


- 14.1 Как называется триен **C**, участвующий в следующей реакции?



По схожему механизму происходит синтез биологически активных молекул. Например, в 7-дегидрохолестерине (**E**) под действием солнечного света происходит электро-

циклическое раскрытие кольца с образованием провитамина D₃ (F), из которого при [1,7]-переносе протона можно получить витамин D₃ (G).

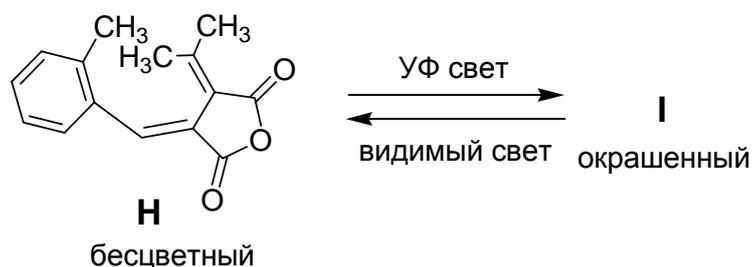


14.2 Какое из соединений – 7-дегидрохолестерин (E) или витамин D₃ (G) – поглощает излучение с большей энергией?

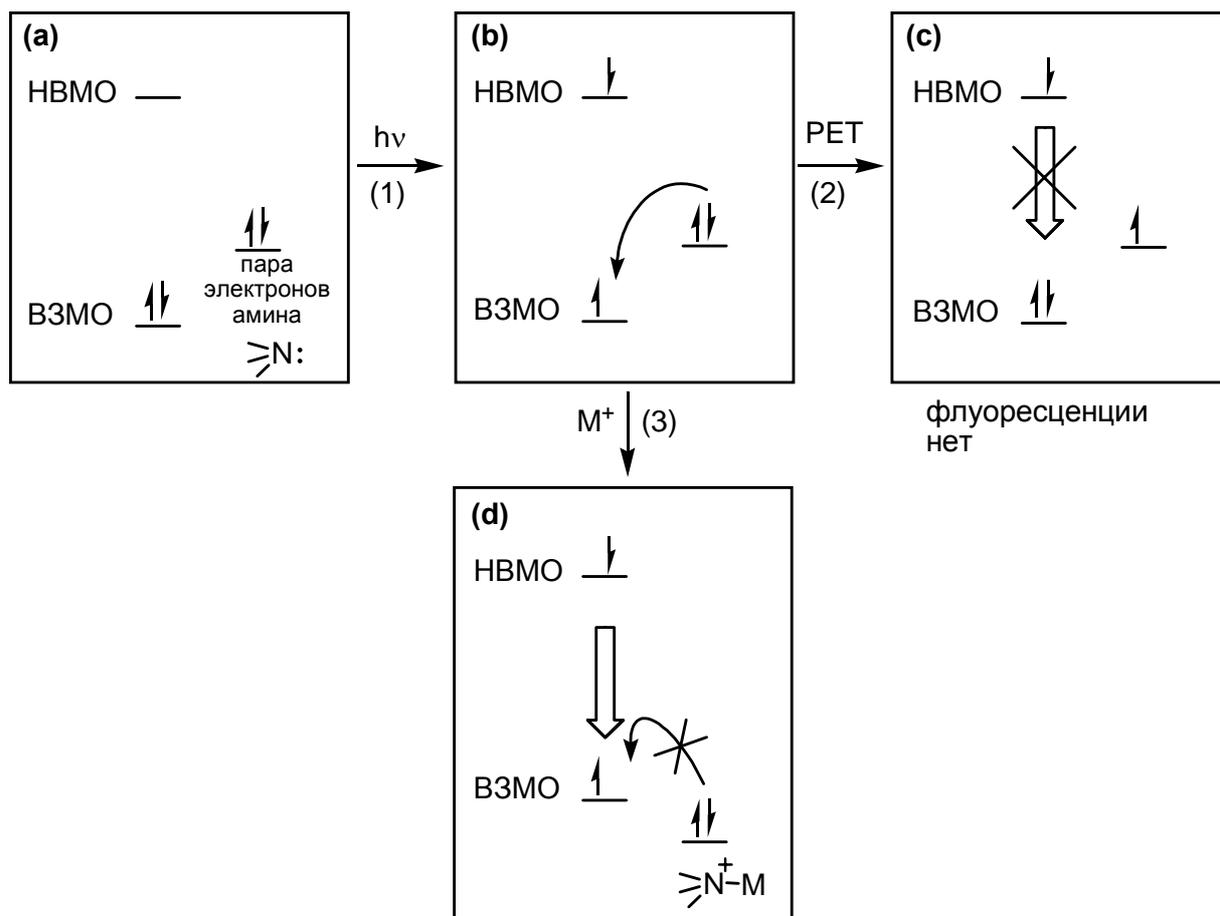
14.3 Какова химическая структура F?

Описанный выше принцип получил развитие при создании фотохромных материалов. Например, облучение УФ светом бесцветного соединения H приводит к образованию окрашенного соединения I. Под действием видимого света I превращается в H.

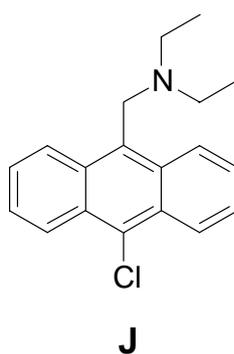
14.4 Изобразите структуру окрашенного соединения I.



Обычно ароматические углеводороды способны к флуоресценции. Введение в молекулу углеводорода аминогруппы рядом с хромофорной системой ведет к тушению флуоресценции. Тушение вызвано фотоиндуцированным переносом электрона (PET), который иллюстрирует приводимая ниже диаграмма молекулярных орбиталей. При облучении светом с подходящей длиной волны (шаг 1) электрон с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) исходного ароматического хромофора (состояние a) переходит на низшую вакантную молекулярную орбиталь (НВМО) (состояние b). При наличии соседней аминогруппы электрон с неподеленной пары атома азота переходит на высшую занятую молекулярную орбиталь (ВЗМО) возбужденного хромофора (шаг 2), блокируя тем самым обычный путь флуоресценции (состояние c). Координация неподеленной электронной пары азота ионами водорода или металлов подавляет фотоиндуцированный перенос электрона и возвращает ароматическому хромофору способность к флуоресценции (шаг 3).



На основе использования фотоиндуцированного переноса электрона удалось разработать множество флуоресцентных сенсоров, чувствительных к ионам водорода или металлов. Например, соединение **J** используется как pH-сенсор.

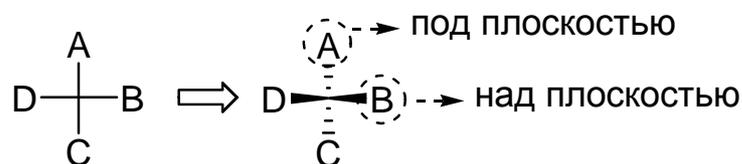


14.5 Будет ли флуоресцировать соединение **J** в щелочном растворе (pH = 10.0)?

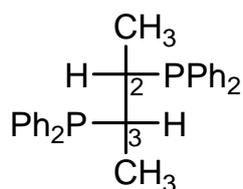
Задача 15. Стереохимия

Простой способ изобразить на плоскости пространственное расположение групп, связанных с углеродным центром, называется *проекцией Фишера*. В проекции Фишера

точка пересечения двух перпендикулярных линий изображает sp^3 -гибридный атом углерода (центральный атом). Горизонтальные линии, соединяющие В и D с центральным атомом углерода, изображают связи, «торчащие» сверху плоскости чертежа, а вертикальные линии, соединяющие А и С с центральным атомом углерода, изображают связи, уходящие под плоскость чертежа.

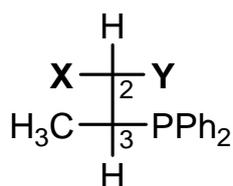


- 15.1** Хирафос (ChiraPhos), синтезированный проф. Каганом, нашел многочисленные применения в асимметрическом синтезе. С использованием изображенной ниже проекции Фишера молекулы Хирафоса укажите абсолютные конфигурации (по *R/S*-номенклатуре) хиральных центров. Для определения старшинства заместителей пользуйтесь правилами Кана-Ингольда-Прелога.



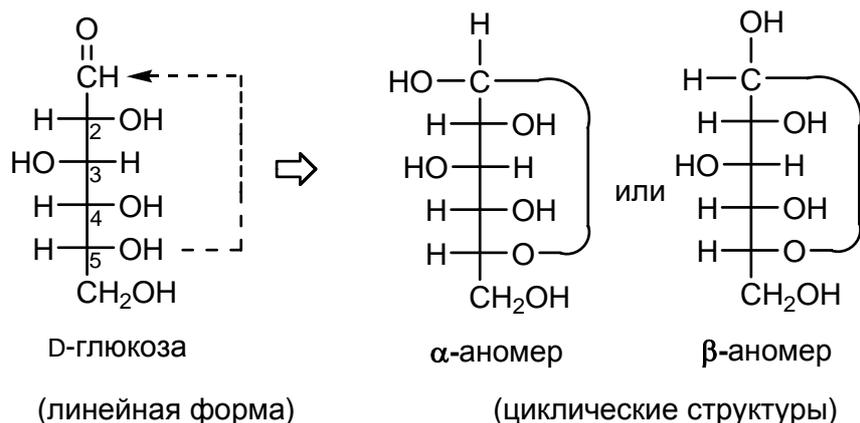
Хирафос

- 15.2** Один из стереоизомеров Хирофоса является *мезо*-формой. Какие заместители обозначены символами X и Y в фишеровской проекции, изображенной ниже?



мезо-Хирафос

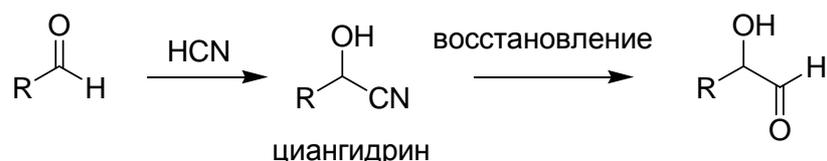
Проекция Фишера часто используют для представления пространственного строения углеводов. Ниже приведены проекции Фишера D-глюкозы. Линейная форма глюкозы за счет взаимодействия C_5 -ОН спиртовой группы с C_1 -альдегидной группой (образование полуацетала) может обратимо превращаться в циклическую форму.



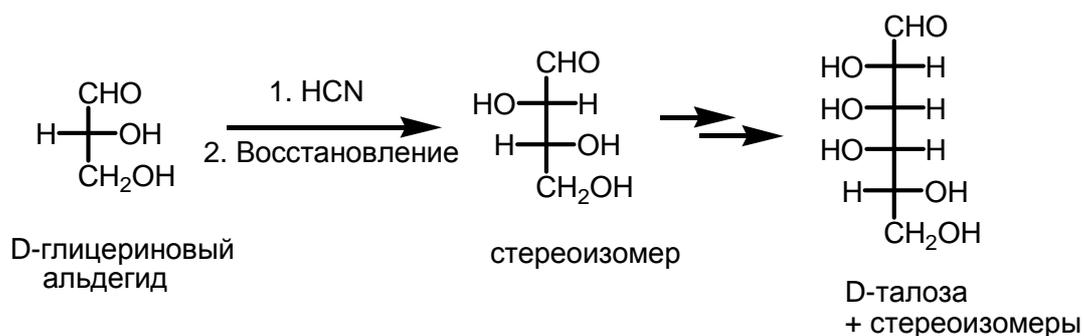
Образование полуацетала ведет к двум стереоизомерам, называемым *аномерами*. Чистый α -аномер D-глюкозы обладает удельным вращением $+112.2^\circ$, тогда как чистый β -аномер имеет удельное вращение $+18.7^\circ$. В водном растворе одного или обоих аномеров образуется равновесная смесь с удельным вращением $+52.6^\circ$.

- 15.3 Рассчитайте долю (%) α -аномера в равновесном водном растворе D-глюкозы.
- 15.4 Какой из аномеров (α или β) более устойчив в воде?
- 15.5 Изобразите конформацию кресла β -аномера.
- 15.6 Какая частица является интермедиатом при взаимном превращении α - и β -аномеров?

В реакции присоединения HCN к альдегиду образуется циангидрин, который можно восстановить до α -гидроксиальдегида.



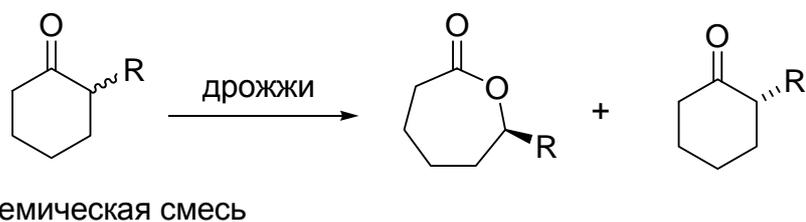
Высшие гомологи углеводов, такие, как D-талозу, можно синтезировать из D-глицеринового альдегида, трижды повторяя последовательные реакции циангидрирования и восстановления.

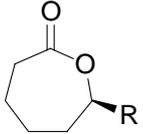
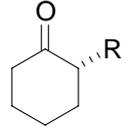


15.7 Сколько пар энантимеров присутствуют в смеси, содержащей целевой продукт?

Ферменты – замечательные биологические катализаторы, управляющие химическими превращениями в организмах. Благодаря удивительной каталитической способности и селективности ферментов, их применение в органическом синтезе быстро растет. В табл. 1 приводятся данные о катализируемом дрожжами кинетическом разделении рацемических 2-замещенных циклогексанонов посредством реакций Байера-Виллигера.

Таблица 1. Данные о реакции Байера-Виллигера



№	R				
		Выход (%)	ИЭ, %	Выход (%)	ИЭ, %
1	Et	79	95	69	98
2	<i>n</i> -Pr	54	97	66	92
3	Allyl	59	98	58	98

ИЭ: избыток энантиомера

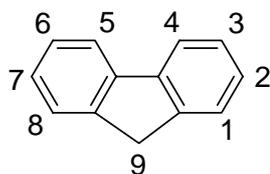
15.8 Каково соотношение (*R*)/(*S*) изомеров 6-аллилкапролактона в № 3?

15.9 *m*-Хлорпербензойная кислота (МСПВА) – распространенный окислитель для реакций Байера-Виллигера. Каким будет ИЭ (%) капролактона, если в рассмотренной выше реакции заменить дрожжи на МСПВА?

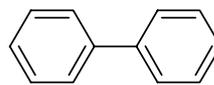
Задача 16. Органический синтез

Для создания органических светодиодов необходимы материалы (малые молекулы или полимеры) с высокой эффективностью флуоресценции. Например, квантовый выход

флуоресценции флуорена – соединения с метиленовым мостиком – выше, чем у бифенила.

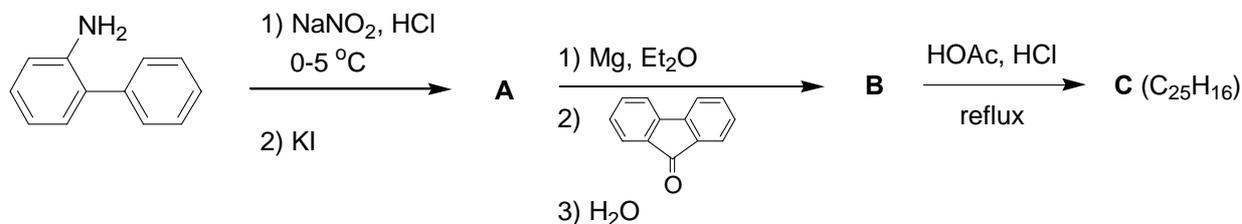


Флуорен



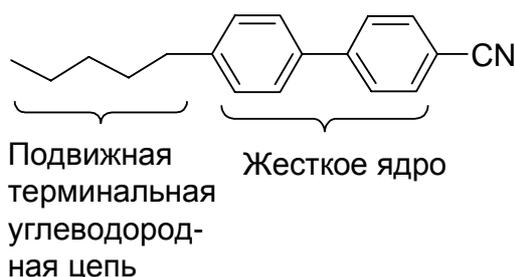
Бифенил

Многие производные флуорена нашли применение при создании индикаторных панелей и плоских дисплеев. Для того, чтобы предотвратить межмолекулярные взаимодействия, в молекулу флуорена в положение С9 вводят объемные заместители. Примером такого рода веществ служит соединение **С**, используемое как строительный блок в синтезе эффективных люминофоров с синей флуоресценцией. Схема синтеза соединения **С** имеет вид:

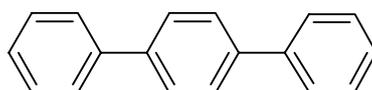


16.1 Приведите структурные формулы соединений **А**, **В** и **С**.

Жидкие кристаллы стали частью нашей жизни. Молекулы жидких кристаллов обычно содержат жесткое ядро и подвижную терминальную углеводородную цепочку, например:

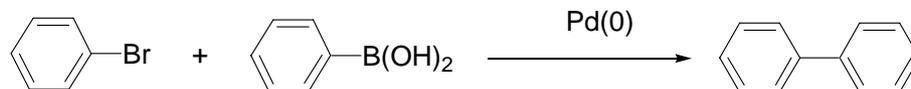


Основой жестких ядер жидких кристаллов обычно служат бифенил или терфенил.

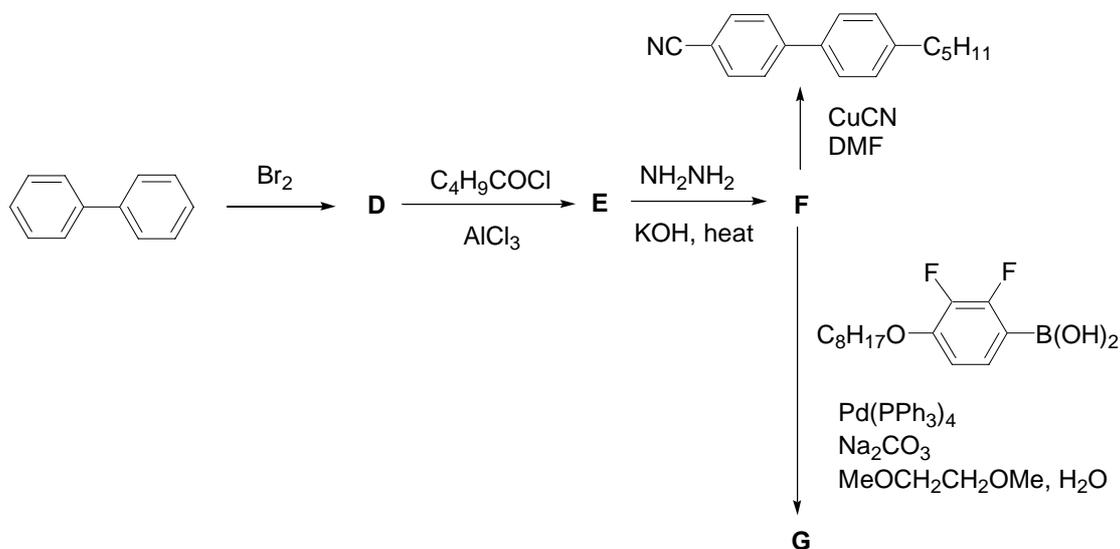


Терфенил

Структуры такого типа можно успешно синтезировать по реакции Сузуки – при взаимодействии арилбромидов или иодида с арилборной кислотой в присутствии палладиевого катализатора. В результате реакции происходит сдвигивание ароматических радикалов. Типичным примером реакции Сузуки служит взаимодействие бромбензола с фенилборной кислотой с образованием бифенила:



Ниже приведена схема синтеза двух молекул жидких кристаллов – 4-циано-4'-пентил-бифенила и **G**.

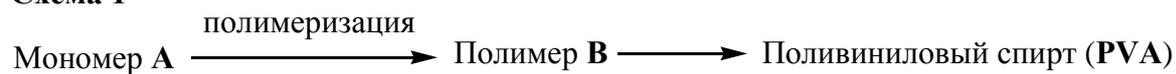


16.2 Изобразите структурные формулы молекул **D**, **E**, **F** и **G**?

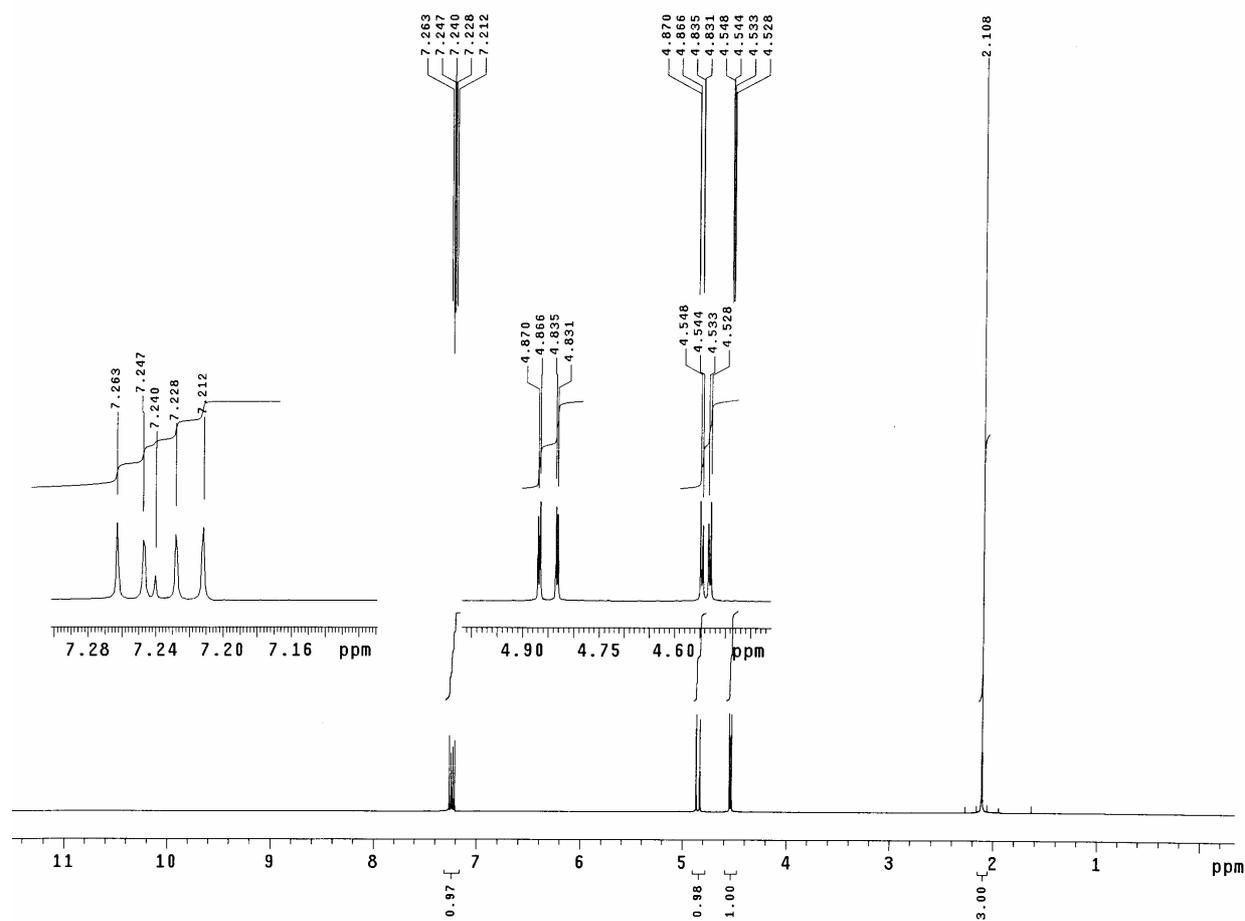
Задача 17. Спектроскопия и химия полимеров

Ежегодно в мире производятся миллионы тонн различных полимеров. Синтетические органические полимеры находят множество применений – от производства тканей и чипов до создания искусственных сердечных клапанов. Полимеры используются как пластмассы, адгезивы, технологические материалы, биоразлагаемые пластики, краски. Поливиниловый спирт (**PVA**) – важный пример водорастворимого полимера. Один из путей синтеза PVA приведен на схеме 1.

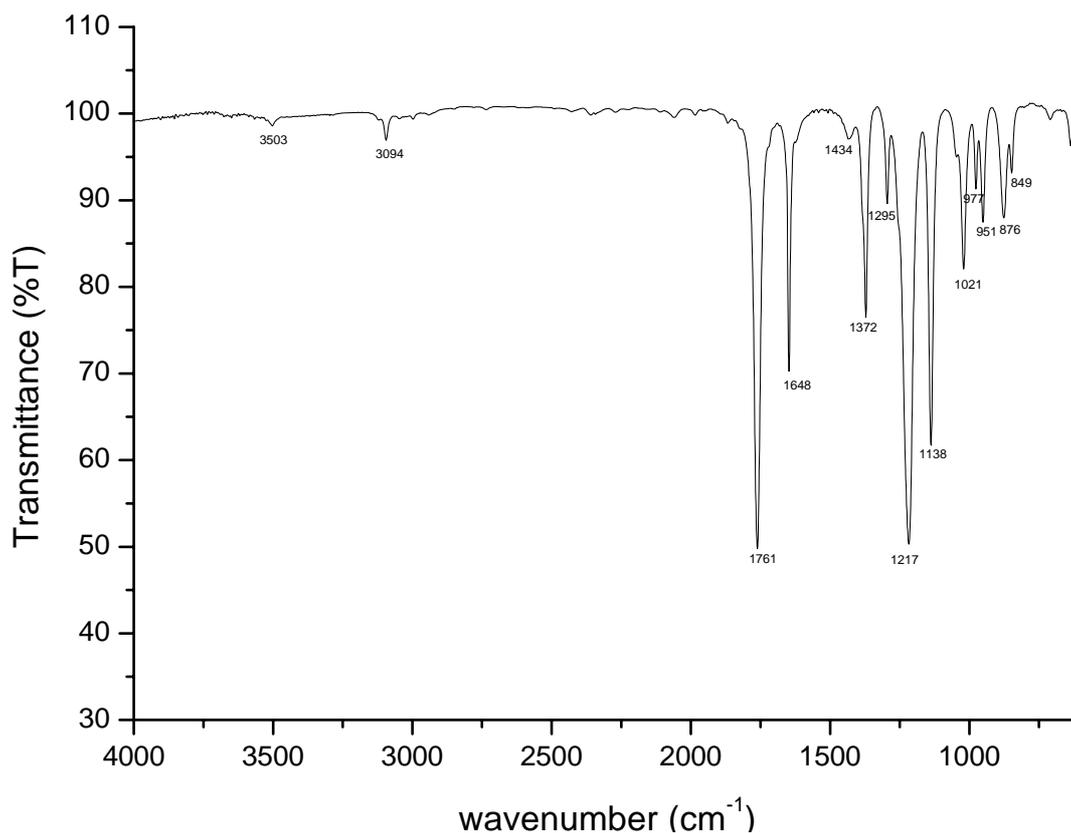
Схема 1



Полимер В – главный компонент жевательной резинки. По данным элементного анализа, массовые доли элементов в А составляют: С 56%, Н 7%, О 37%. Количественный элементный анализ показывает, что состав В практически совпадает с составом А. Получены следующие ИК и ^1H ЯМР спектры мономера А.



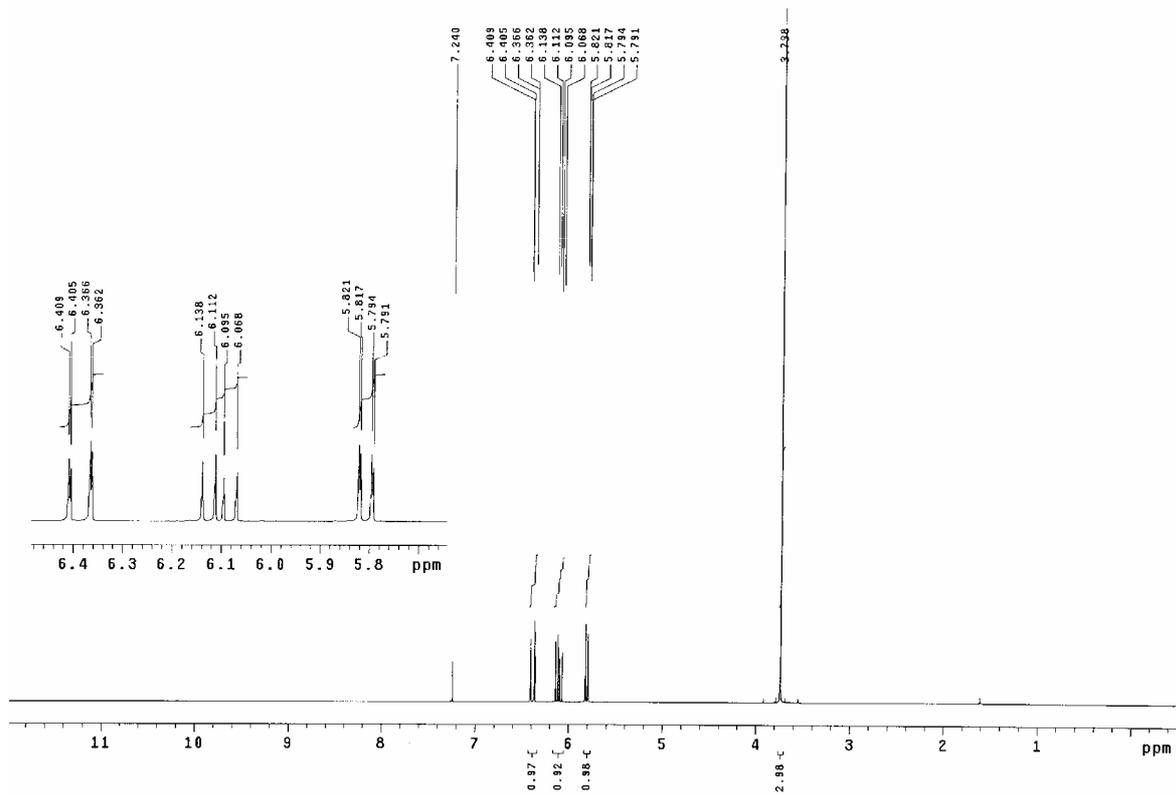
^1H ЯМР спектр мономера А



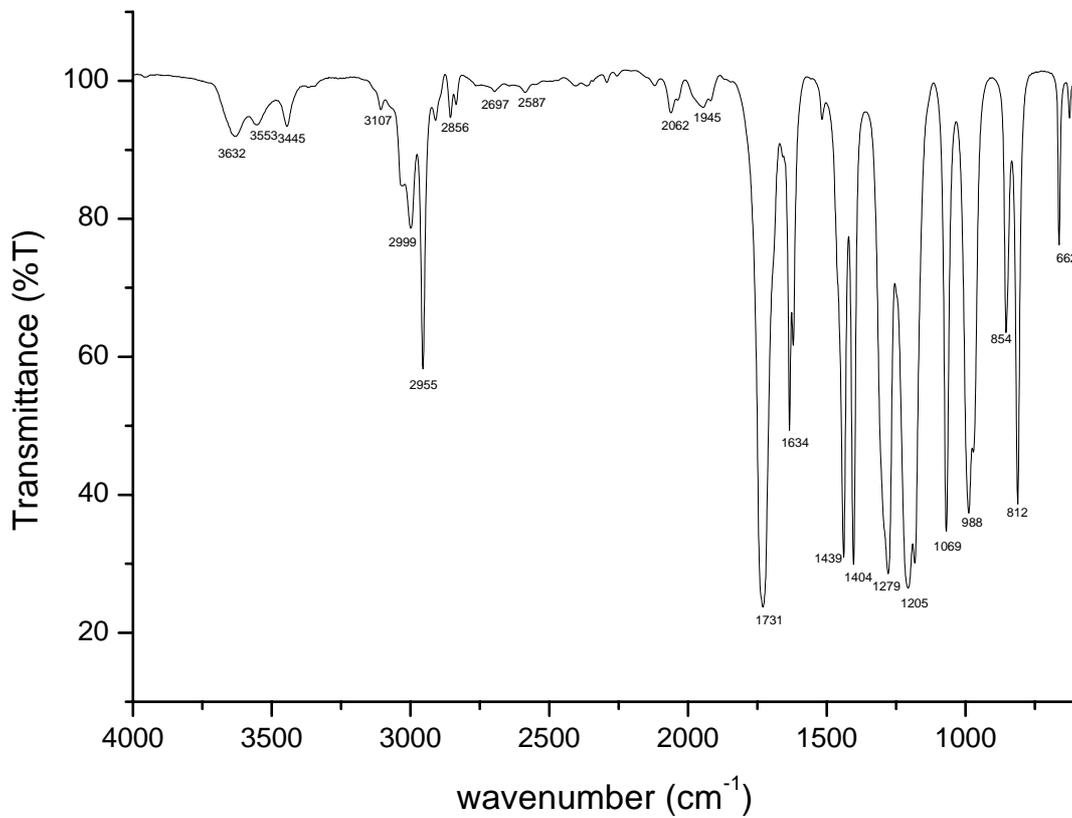
ИК спектр мономера **A**

wavenumber – волновое число (cm⁻¹), transmittance – пропускание(%).

- 17.1 Приведите молекулярную формулу **A**.
- 17.2 Присутствием какой функциональной группы обусловлено наличие в ИК спектре полосы поглощения при 1761 cm⁻¹?
- 17.3 Изобразите структурную формулу **A**.
- 17.4 Изобразите фрагмент формулы полимера **B**. Покажите минимум три повторяющихся элементарных звена.
- 17.5 Предложите способ получения поливинилового спирта из полимера **B**.
- 17.6 Сколько пар энантиомеров получается из полимера **B** с молекулярной массой 8600, если на концах макромолекулы находятся атомы водорода и массой концевых групп можно пренебречь?
- 17.7 Соединение **C**, изомер **A**, – важный мономер для синтеза полимеров. На основании его ¹H ЯМР и ИК спектров предложите структурную формулу **C**.

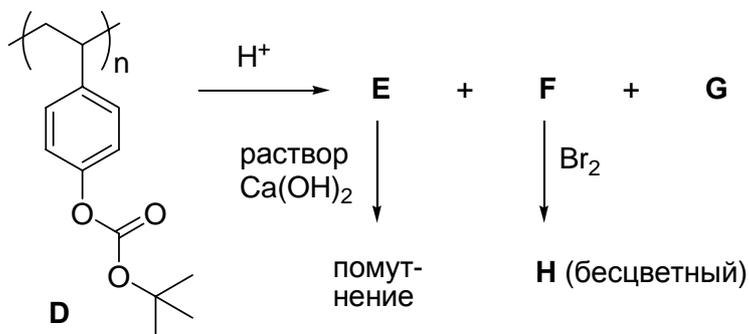


¹H ЯМР спектр мономера С



ИК спектр мономера С

Полимер **D** неустойчив к действию кислот. При действии кислоты на **D** выделяются газы **E** и **F** и образуется новый полимер **G**. При пропускании газа **E** через водный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ наблюдается помутнение, а газ **F**, реагируя с бромом, образует бесцветный раствор вещества **H**.



17.8 Изобразите структурные формулы веществ **E**, **F**, **G** и **H**.

Смесь полимера **D** со светочувствительным генератором кислоты (PAG) используют для получения фотоматериала. Смесь помещают на подложку и подвергают действию света. При этом PAG разлагается с выделением катионов водорода, катализирующих химическую реакцию в полимерной матрице. Иногда для ускорения реакции образец после выдерживания на свету прогревают. Если свет проходит через объект с отверстиями (рис. 1), на полимерной матрице создается скрытое изображение объекта. После прогревания и вымывания кислотных веществ водным основным проявителем наблюдают узор на подложке (**I**).



Рисунок 1

17.9 Какой из приводимых ниже рисунков правильнее всего изображает узор на поверхности подложки (**I**)?

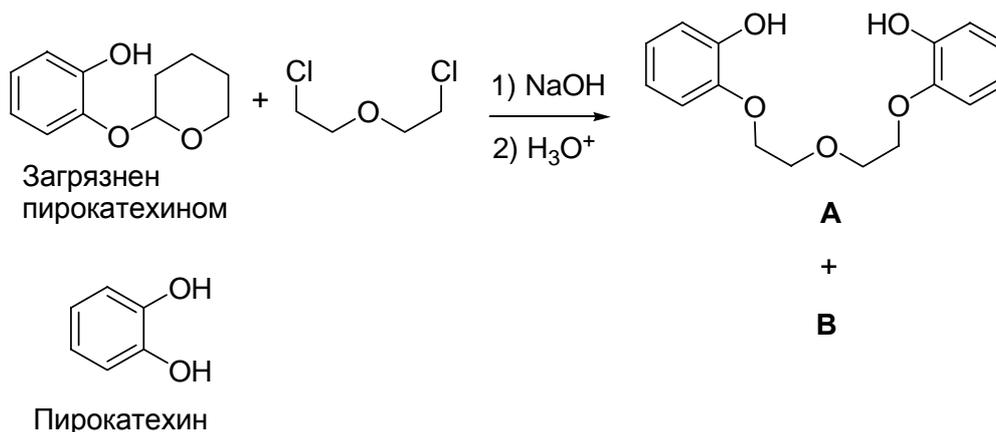


Темные области показывают покрытие подложки полимером, строение которого отличается от строения исходного полимера

Задача 18. Краун-эфиры и молекулярное распознавание

Краун-эфиры открыл Ч. Педерсен в 1967 г. За вклад в супрамолекулярную химию он вместе с Жаном-Мари Леном и Дональдом Крэмом был отмечен Нобелевской премией 1987 года.

На рисунке ниже изображена схема синтеза линейного диола **A**. Вследствие загрязнения исходного реагента пирокатехином продукт синтеза содержит примесь **B**.



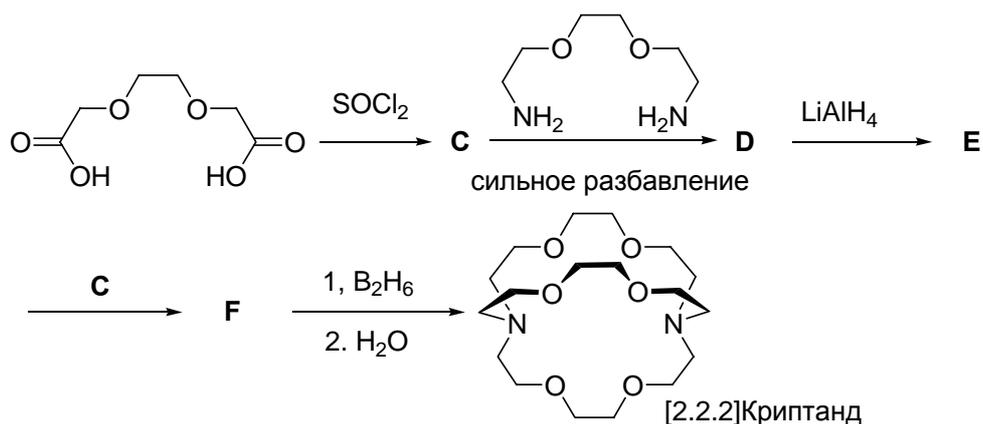
Молекулярная масса **B** равна 360.1, массовые доли элементов составляют: С 66.5%, Н 6.7%, О 26.6%. В спектре ¹Н ЯМР вещества **B** присутствуют четыре типа сигналов протонов. Два из них наблюдаются при δ 7.0-7.5, а два другие – при δ 3.7-4.2. Интегральные интенсивности этих четырех сигналов относятся как 1:1:2:2. Соединение **B** сильно связывает ионы калия. Замечательной иллюстрацией связывающей способности **B** служит его использование для растворения КМnО₄ в бензоле (раствор приобретает фиолетовую окраску).

18.1 Изобразите структурную формулу **B**.

18.2 Какова главная функция H₃O⁺ в приведенной выше реакции? Укажите правильное утверждение.

- (а) Активировать ClCH₂CH₂OCH₂CH₂Cl.
- (б) Нейтрализовать NaOH.
- (в) Удалять тетрагидропирановую группу.
- (г) Действовать в качестве буфера, регулирующего pH раствора.

Ниже приведена схема синтеза [2.2.2]криптанда:



18.3 Изобразите структурные формулы веществ С – F.

18.4 Почему для синтеза D из C требуется сильное разбавление раствора? Выберите правильное утверждение.

- (а) Реакция между С и диамином сильно экзотермическая, а разбавление позволяет рассеивать выделяющееся тепло.
- (б) Сильное разбавление необходимо для того, чтобы предотвратить образование олигомеров или полимеров.
- (в) Достигающееся в условиях сильного разбавления тепловое равновесие способствует повышению выхода продукта D.
- (г) Исходный реагент плохо растворим.

Сродство катиона металла к краун-эфиру зависит от нескольких факторов, таких, как соответствие размеров катиона и полости краун-эфира, число донорных атомов в молекуле краун-эфира. В табл. 1 приведены данные о радиусах катионов различных щелочных металлов и диаметрах полостей некоторых краун-эфиров.

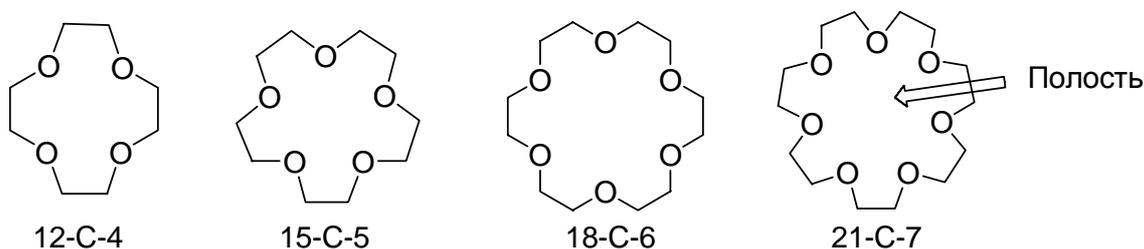


Таблица 1. Радиусы катионов щелочных металлов и диаметры полостей краун-эфиров.

Катион (радиус, пм)	Полость краун-эфира (диаметр, пм)
Li ⁺ (68)	12-C-4 (120-150)
Na ⁺ (98)	15-C-5 (170-220)
K ⁺ (133)	18-C-6 (260-320)
Cs ⁺ (165)	21-C-7 (340-430)

18.5 На основе приведенных в табл. 1 данных поставьте в соответствие экспериментальные кривые I – III (рис. 1) краун-эфирам G – I.

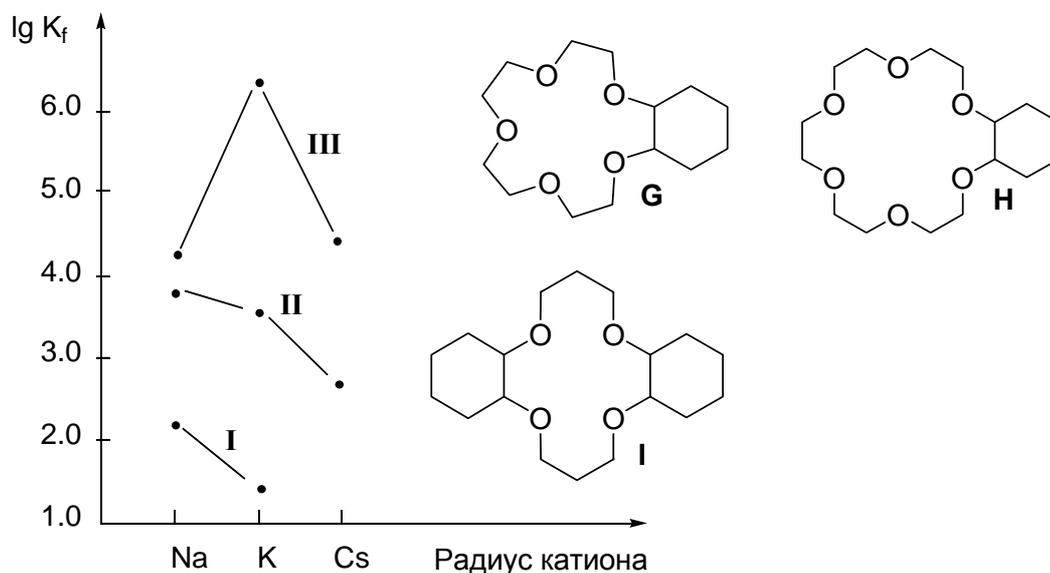


Рисунок 1. Комплексообразование краун-эфиров с катионами в метаноле

Задача 19. Ферментативный катализ

Оксидаза катализирует в биологических системах реакцию



Эта реакция играет ключевую роль в процессах дыхания. Электроны поступают от цитохрома *c* (cyt *c*) – комплекса, в котором центральным атомом является ион железа. Уравнение полуреакции:



При 550 нм молярные коэффициенты поглощения $\text{Fe}^{\text{II}}\text{cyt } c$ и $\text{Fe}^{\text{III}}\text{cyt } c$ равны 27.7 и 9.2 $\text{мМ}\cdot\text{см}^{-1}$ соответственно.

Приготовили 5 мл раствора с концентрацией оксидазы 2.7×10^{-9} М и достаточными количествами cyt *c* и кислорода. Скорость, с которой снижалось светопоглощение (*A*) cyt *c* при 550 нм, равнялась 0.1 *A*/с.

- 19.1 Сколько молей cyt *c* окислялось каждую секунду?
- 19.2 Сколько молей кислорода расходовалось каждую секунду?
- 19.3 Чему равно число оборотов оксидазы? (Число оборотов – число молекул продукта, производимых одной молекулой катализатора за секунду).

Задача 20. Работа в термодинамике

Идеальный газ объем 10 л при 0°C и 10 атм расширяется до конечного давления 1 атм при следующих условиях:

20.1 изотермически и обратимо

20.2 адиабатически и обратимо

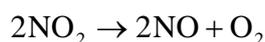
20.3 адиабатически необратимо: давление внезапно падает до 1 атм, после чего газ расширяется адиабатически при постоянном давлении.

Для каждого случая рассчитайте конечный объем и работу, производимую газом.

Мольная изохорная теплоемкость идеального газа: $\bar{C}_V = \frac{3}{2}R$.

Задача 21. Кинетика химических реакций в атмосфере

Реакция



играет заметную роль в химии атмосферы, загрязненной промышленными примесями.

21.1 Проинтегрировав кинетическое уравнение, найдите зависимость от времени общего давления в реакционном сосуде, если вначале в нем присутствовал только NO_2 .

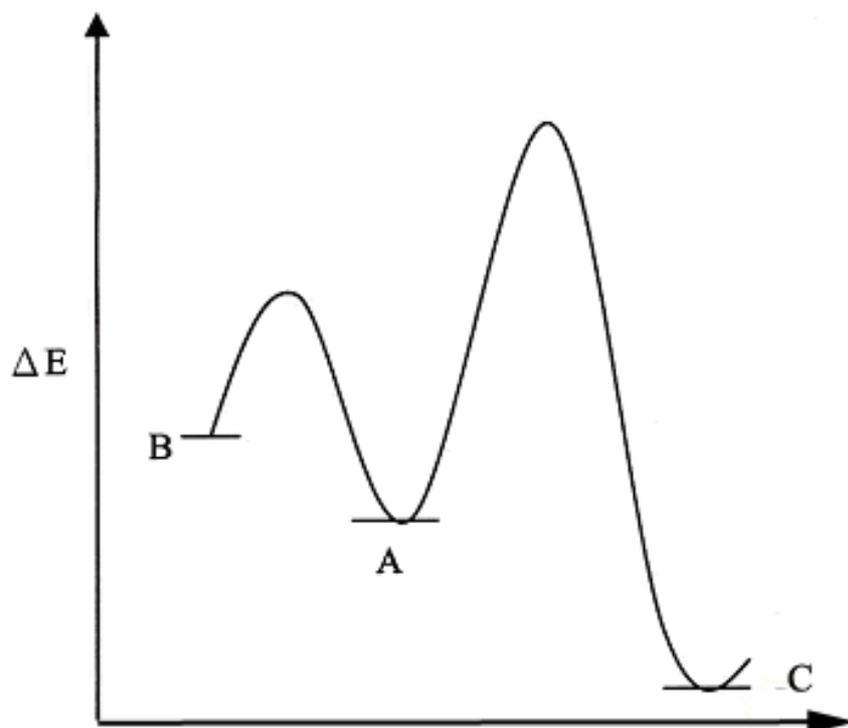
21.2 При начальном давлении NO_2 , равном 600 Торр, в сосуде объемом 2 л и температуре 600 °C реакция завершается на 50% за 3 мин. Рассчитайте константу скорости.

Задача 22. Кинетика и термодинамика

Понятие термодинамического и кинетического контроля часто используется в органическом синтезе для направления процесса по заданному пути, например, в реакциях сульфирования, Дильса-Альдера, изомеризации и присоединения. Меняя условия проведения реакции, удастся получить селективно любой из двух конкурирующих продуктов. Процессы такого рода обычно представляют в виде кинетической схемы, содержащей параллельные реакции. Рассмотрим, например, процесс параллельной изомеризации **A** в **B** и **C**:



Энергетический профиль реакции представлен на рисунке:

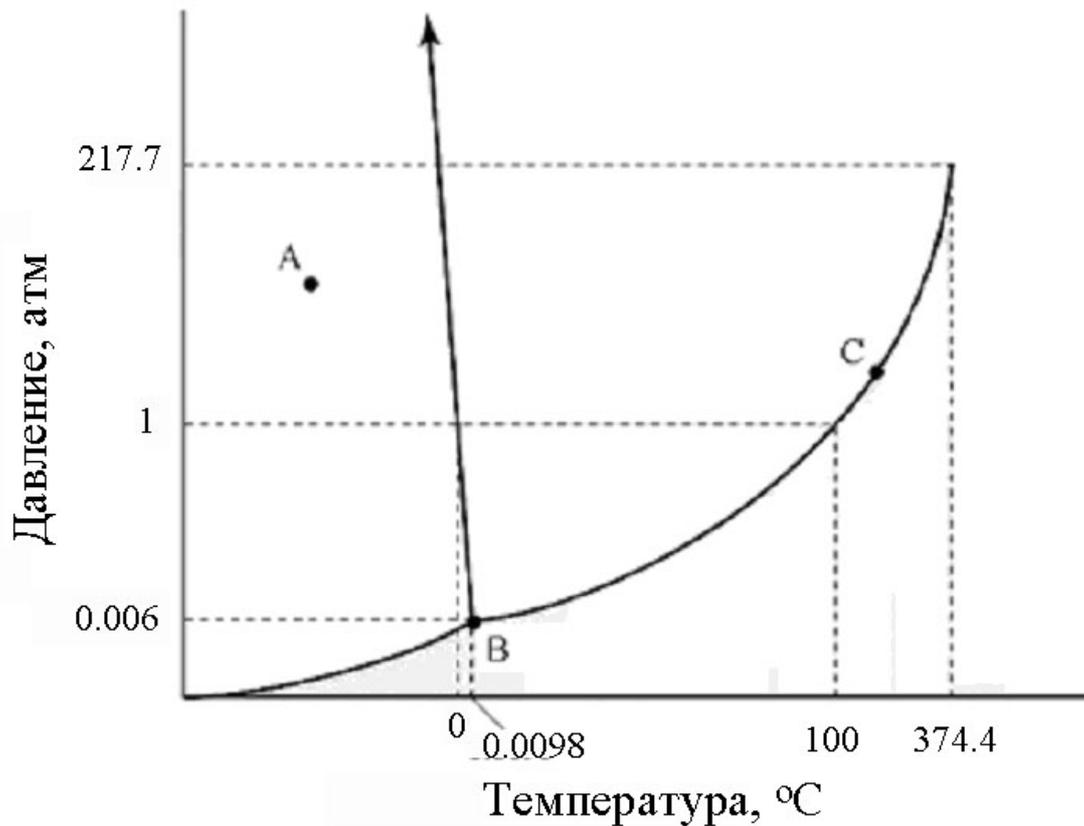


- 22.1 Даны константы скорости: $k_1 = 1$, $k_{-1} = 0.01$, $k_2 = 0.1$ и $k_{-2} = 0.0005 \text{ мин}^{-1}$. Оцените отношение продуктов **B** / **C** через 4 минуты после начала реакции.
- 22.2 При тех же константах оцените отношение продуктов **B** / **C** через 4 суток после начала реакции.
- 22.3 Вещество **B** называют кинетически контролируемым продуктом, а **C** – термодинамически контролируемым. Какая из реакций будет преобладать при повышении температуры?

Задача 23. Фазовая диаграмма

Фазовая диаграмма – удобный способ представления равновесных фазовых состояний вещества при различных температурах и давлениях. Ниже приведена фазовая диаграмма воды. Используя ее, ответьте на вопросы.

- 23.1 Какие фазы соответствуют точкам А, В и С?
- 23.2 Почему лед не тонет в жидкой воде?
- 23.3 При замерзании вода расширяется. Объясните этот факт, используя уравнение Клапейрона $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$, где ΔH и ΔV обозначают изменение энтальпии и объема при фазовом переходе, соответственно.



- 23.4 Стекланный сосуд, частично заполненный водой, соединен с вакуумным насосом. Какие изменения будут происходить в сосуде при включенном насосе?
- 23.5 Человек катается на коньках по льду, находящемуся при давлении 1 атм и температуре 0 °С. Какие изменения будут происходить на льду под коньком, если считать, что лед выдерживает вес человека?

Задача 24. Дисперсия в квантовой механике одномерных систем

Неопределенность в измерении физических величин выражается стандартным отклонением (дисперсией) σ , которое определяют следующим образом:

$$\sigma = \sqrt{\langle G^2 \rangle - \langle G \rangle^2},$$

где G – измеряемая физическая величина; $\langle G \rangle$ – ее среднее значение; $\langle G^2 \rangle$ – среднее значение G^2 . Значения $\langle G \rangle$ и $\langle G^2 \rangle$ находят путем усреднения соответствующих величин по распределению вероятностей значений G . Процедуру усреднения используют как в классической, так и в квантовой теории. Ниже рассмотрены два примера расчета стандартного отклонения: один – для скорости движения молекул в газовой фазе, другой – для одномерного движения квантовой частицы.

- 24.1** Распределение молекул по скоростям в газовой фазе при постоянной температуре описывается максвелл-большцмановской функцией:

$$F(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{-Mv^2}{2RT} \right).$$

где v – скорость молекулы, M – молярная масса, T – абсолютная температура, R – универсальная газовая постоянная. Рассчитайте среднюю скорость $\langle v \rangle$ и дисперсию σ_v распределения по скоростям для молекул O_2 при 300 К.

- 24.2** Пусть частица, движущаяся вдоль координаты x , описывается нормированной волновой функцией:

$$\varphi = [(1/\sqrt{2\pi}) \exp(-x^2/2)]^{1/2}; \quad -\infty \leq x \leq \infty.$$

Рассчитайте среднюю координату $\langle x \rangle$ и дисперсию σ_x распределения по координате частицы.

- 24.3** В квантовой механике импульсу при одномерном движении соответствует оператор $p = -\frac{ih}{2\pi} \frac{d}{dx}$, где h – постоянная Планка. Рассчитайте средний импульс $\langle p \rangle$ и дисперсию σ_p для частицы с волновой функцией из предыдущего пункта.

- 24.4** Рассчитайте произведение неопределенностей координаты и импульса $\sigma_x \sigma_p$ для описанной выше квантовой частицы.

Табличные интегралы:

$$\int_0^\infty x^{2n} \exp(-ax^2) dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n-1)}{2^{n+1}} \left(\frac{\pi}{a^{2n+1}} \right)^{1/2}$$

$$\int_0^\infty x^{2n+1} \exp(-ax^2) dx = \frac{n!}{2a^{n+1}} \quad \text{где } n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Задача 25. Квантовая механика частицы в двумерном ящике

Для описания π -электронов гема в молекуле гемоглобина можно использовать модель свободных электронов, движущихся в двумерном квадратном ящике. Энергия электрона в такой модели может принимать следующие значения:

$$E_{n_x, n_y} = \frac{h^2}{8m_e L^2} (n_x^2 + n_y^2), \quad n_x, n_y = 1, 2, 3, \dots$$

где $h = 6.63 \times 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка; n_x и n_y – главные квантовые числа; $m_e = 9.11 \times 10^{-31}$ кг – масса электрона; L – ширина ящика.

- 25.1 Изобразите диаграмму первых 17-ти энергетических уровней.
- 25.2 Считая, что молекула содержит 26 π -электронов, определите, сколько электронов будет находиться на высших заполненных орбиталях в основном электронном состоянии.
- 25.3 Применив правило Хунда, определите, является ли данная система парамагнитной.
- 25.4 Свет поглощается молекулой, если его длина волны удовлетворяет соотношению: $h\nu = \Delta E$. Найдите наибольшую длину волны света (в нм), который может привести к электронному возбуждению системы, если ширина ящика L составляет 1 нм. Скорость света $c = 3.00 \times 10^8$ м/с.

Задача 26. Спектральный анализатор

На рис. 1 изображена схема лазера на красителе с распределенной обратной связью (DFDL – distributed feedback dye laser). Лазер состоит из генератора и усилителя.

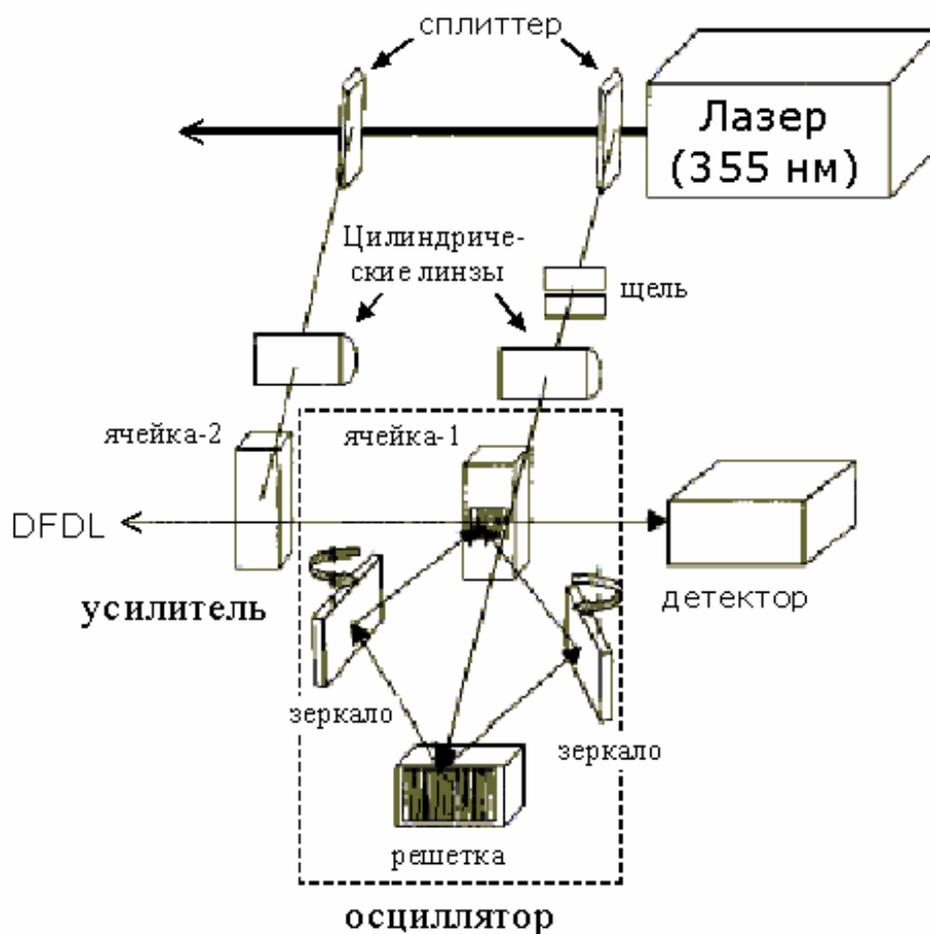


Рис. 1. Блок-схема лазера на красителе с распределенной обратной связью.

В состав генератора входит кварцевая кювета (ячейка-1), снабженная устройством для накачки красителя. Подробная схема действия генератора приведена на рис. 2.

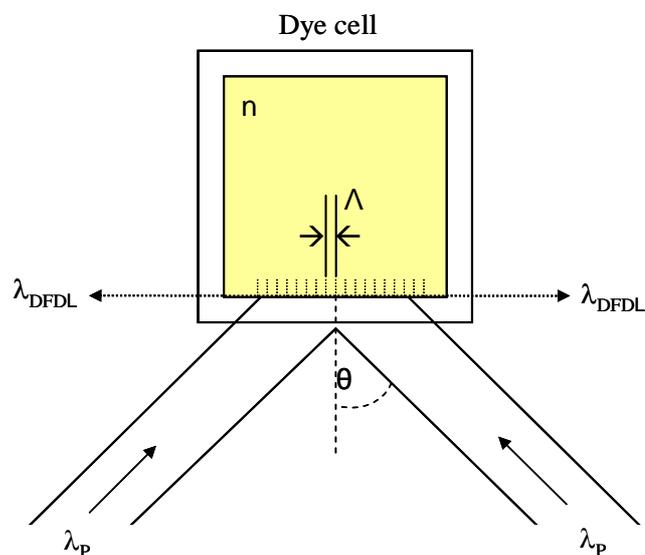


Рис. 2. Схема действия генератора DFDL.

Два лазерных пучка ($\lambda_p = 355.00$ нм) отражаются двумя вращающимися диэлектрическими зеркалами и затем фокусируются на растворе красителя. При этом возникает интерференционная картина, расстояние между линиями в которой позволяет определить длину волны лазерного излучения λ_{DFDL} . Для расчета длины волны используют формулы:

$$\lambda_{DFDL} = 2n\Lambda$$

$$\Lambda = \lambda_p / 2 \sin \theta$$

где n – показатель преломления среды, Λ – расстояние между линиями, θ – угол падения излучения накачки (рис. 2). Лазерное излучение выходит из ячейки в две противоположные стороны: с одной стороны длина волны DFDL измеряется с помощью детектора, с другой – мощность лазера DFDL увеличивается посредством усилителя (ячейка-2).

26.1 Чему равна длина волны DFDL, если угол θ составляет 60.00° , а показатель преломления среды равен 1.40?

- (а) 374 нм
- (б) 474 нм
- (в) 574 нм
- (г) 674 нм
- (д) 774 нм

Задача 27. Времяпролетный масс-спектрометр

Разделение ионов в масс-спектрометре осуществляют различными способами, например с помощью магнитных и электрических полей, а также радиочастотного излучения. Времяпролетный (TOF = time-of-flight) масс-спектрометр, представляющий собой простейший тип данных устройств, обладает очень высокой чувствительностью. Он позволяет измерять большие массы, если его дополнительно оборудовать устройствами для матричной лазерной десорбции / ионизации (MALDI – matrix-assisted laser desorption / ionization) и электрораспыления (ESI – electrospray ionization) для испарения и ионизации макромолекул – белков, ДНК, полимеров. В настоящее время возможно десорбировать и анализировать ионы с молекулярной массой до миллиона атомных единиц ($1 \text{ а.е.м.} = 1.6605 \times 10^{-27} \text{ кг}$). Обычно исследуемые ионы генерируются путем ионизации в зоне источника, после чего высоковольтный потенциал ускоряет их и переводит из зоны источника в зону свободного "дрейфа". Главный принцип действия TOF состоит в том, что ионы с одинаковой кинетической энергией будут двигаться с разными скоростями, зависящими от отношения массы к заряду, m / z . Это следует из классического выражения для кинетической энергии:

$$KE = \frac{1}{2} m v^2$$

Отсюда можно выразить скорость через кинетическую энергию и массу:

$$v = (2KE / m)^{1/2}$$

Если расстояние от точки образования иона до детектора равно L , то время пролета иона t составит (временем перехода из зоны источника пренебрегаем):

$$t = L / v = L / (2KE / m)^{1/2}$$

В современных времяпролетных масс-спектрометрах ионы ускоряют до энергий в килоэлектронвольты (кэВ). При таких энергиях времена пролета составляют от десятков до сотен микросекунд ($\mu\text{с}$) (в зависимости от расстояния). Кинетическая энергия иона, ускоренная потенциалом V , равна:

$$KE = zeV,$$

где z – заряд иона (в единицах элементарного заряда), e – элементарный заряд ($1.6022 \times 10^{-19} \text{ Кл}$).

27.1 Протонированный цитохром имеет среднюю молекулярную массу 12361 а.е.м. Какова будет скорость иона цитохрома (MH^+), если потенциал равен 20000 В?

(а) 18000 м/с

(б) 28000 м/с

(в) 38000 м/с

(г) 48000 м/с

(д) 58000 м/с

27.2 Если детектор располагается на расстоянии 1.00 м от точки образования иона, то время пролета иона составит приблизительно:

(а) 40 мс

(б) 50 мс

(в) 60 мс

(г) 70 мс

(д) 80 мс