

Теоретическое задание

Задача 1

При реконструкции дома №221 по Бейкер Стрит было сделано ошеломляющее открытие. В маленьком кабинете были найдены ранее неизвестные документы. Из них следовало, что Доктор Ватсон хранил записки о его путешествии с Шерлоком Холмсом в 50-ые годы XX столетия. Ниже приведена интересная, но незаконченная история.

...и смог запрыгнуть в кэб и ехать на Бейкер Стрит, опасаясь, что я могу опоздать с помощью в разгадке небольшой тайны. Я нашел Шерлока Холмса одного, полуспящего, в длинном с завитками кресле. Вызывающий опасение массив сосудов и пробилок с отчетливым запахом соляной кислоты подсказал мне, что он провел весь день в химических экспериментах, которые так милы его сердцу. Мне было очевидно, что мой компаньон уже исследовал тщательно закрытую металлическую коробку, которую мы нашли позади тонкой панели, справа от ручки звонка в комнате для сидения.

Без сомнения убийства были из-за этой коробки, сказал он. Они обыскали дом от подвала до чердака. Я бы признал свое поражение, если бы не встретил Ирену Адлер некоторое время назад ...

Мое внимание привлекала открытая коробка на каминной полке. Она была пуста.

Намного безопаснее хранить содержимое в минеральном масле, пояснил Холмс показывая мне склянку. Это защищает содержимое от воздуха, но делает его более огнеопасным.

Желтоватая жидкость в склянке покрывала несколько таблеток, диаметром 1-2 см.

Я спросил: «Это опасный яд?»

Нет, Ватсон. Видели ли Вы когда-нибудь яд в таких больших таблетках? Они вредны для здоровья, если их проглотить, но не это главное. Посмотрите на это.

Он взял одну таблетку, высушил ее с большой осторожностью и раскрошил ее в чашу с водой. Вместо того, чтобы медленно растворяться или упасть на дно, таблетка начала странный танец на поверхности воды зловеще шипя и выделяя некоторый дурнопахнущий продукт. Что-то резкое попало мне в горло и заставило меня закашлять.

Холмс, это убьет нас обоих, выкрикнул я пронзительно.

Вы должны были видеть реакцию с соляной кислотой. В любом случае, я говорил вам, что это не так ядовито, сказал Холмс покашливая. Неожиданно он зажег спичку и как только он поднес ее ближе, выделяющиеся пузырьки вспыхнули красивым малиновым пламенем, которое я никогда ранее не видел.

Прекрасно, не правда ли? Одна унция этого вещества при реакции с водой или соляной кислотой дает более трех кубических футов газа. Если быть точным, то 3,068 кубических футов при 80 градусах и атмосферном давлении.

Вы измеряли это, вскрикнул я.

Конечно, я измерил, сказал Холмс с нетерпением. Он взял небольшой пузырек, с надписью фенолфталеин и добавил несколько капель его содержимого в кипящую воду, которая сразу же стала малиновой, ее цвет напоминал отблеск пламени.

Это является причиной того, что вещество так ценно?

На самом деле нет, прошептал Холмс. Сила Эвила сотворила эти гранулы, Ватсон, или я очень сильно ошибаюсь. Убийство Броувинга ничто, пустяк в этом случае.

С ужасом и страхом я смотрел на похожие на мрамор гранулы в склянке.

Я ничего не понимаю, Холмс.

Я провел точные измерения. Я растворит ровно 1 унцию этого вещества в воде, затем удалил воду кипячением. Полученный твердый остаток белого цвета я не смог высушить до конца, поэтому я снова растворил его в воде и добавлял фтороводородную кислоту до тех пор, пока цвет фенолфталеина не исчез. Я снова удалил воду выпариванием и на это раз высушить белый твердый остаток не составило труда. Его масса была в точности равна три и одна восьмая унции. Три и одна восьмая, вы понимаете, Ватсон?

Я все еще не понимаю, ответил я с некоторым затруднением.

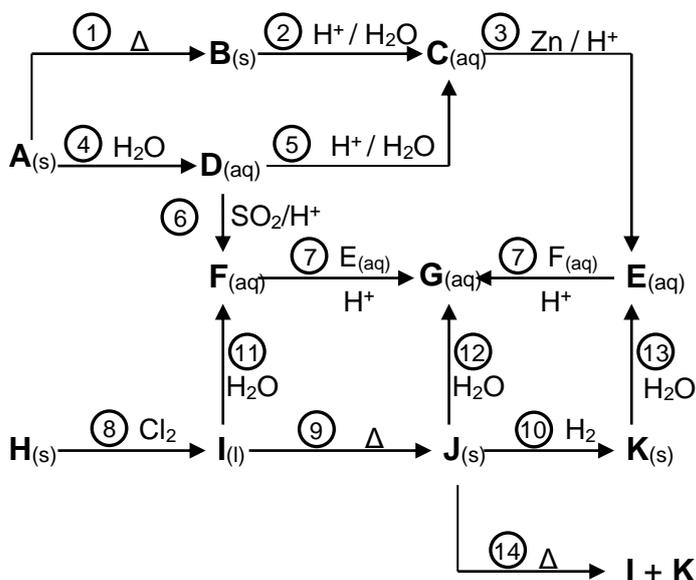
Я не собираюсь делать тайну, сказал он улыбаясь. Это элементарно. Вы помните наше небольшое приключение с профессором Урей? ...

Записки на этом закончились. Шерлок Холмс использовал британские единицы измерений: 1 фут равен 30,48 см, 1 унция равна 28,350 г, атмосферное давление было неизменным (101325 Па) на протяжении последних нескольких веков. Температура измерялась в градусах Фаренгейта (°F): 0 °C равен 32 °F, тогда как 100 °C равно 212 °F.

Помогите Ватсону разгадать, что содержалось в ящике. Для чего содержимое ящика могло предназначаться?

Задача 2

Вещество **A** является устойчивой солью металла **H**. Кроме металла оно содержит 11.97 % N, 3.45 % H и 41.03 % O по массе. На рисунке описаны некоторые превращения, начинающиеся с **A** и **H** (Δ означает нагревание). Над стрелками указаны необходимые реагенты. Все вещества, обозначенные буквами, содержат металл **H**, а реагенты нет. (Во всех случаях, когда указано, что вещество растворимо в воде, оно является ионным и вы должны показывать только ион, содержащий металл).



- Какие вещества зашифрованы буквами **A-K** и приведите уравнения реакций 1-14.
- Укажите, какие из приведенных реакций являются окислительно-восстановительными.
- Выберите из соединений **A-K** те, в которых нет неспаренных электронов.
- Исходя из приведенной схемы, предложите реакцию получения **G** из **F** без использования **E**.
- Соединение **B** широко используется в промышленности. Приведите уравнение реакции в которой его присутствие является обязательным. Какую роль оно играет в этой реакции?
- Какая доля вещества **I** содержит ^{35}Cl , если газообразный хлор, используемый в реакции 8, содержит 99 % ^{37}Cl и 1 % ^{35}Cl ?
- Какая доля вещества **J**, получаемого из этого образца **I**, содержит ^{35}Cl ?

Задача 3

Металлический радиус атома хрома равен 126 пм. Плотность металлического хрома равна 7.14 г/см^3 . Металлический хром имеет кубическую кристаллическую элементарную ячейку.

a) Установите тип решетки хрома, используя только приведенные выше данные.

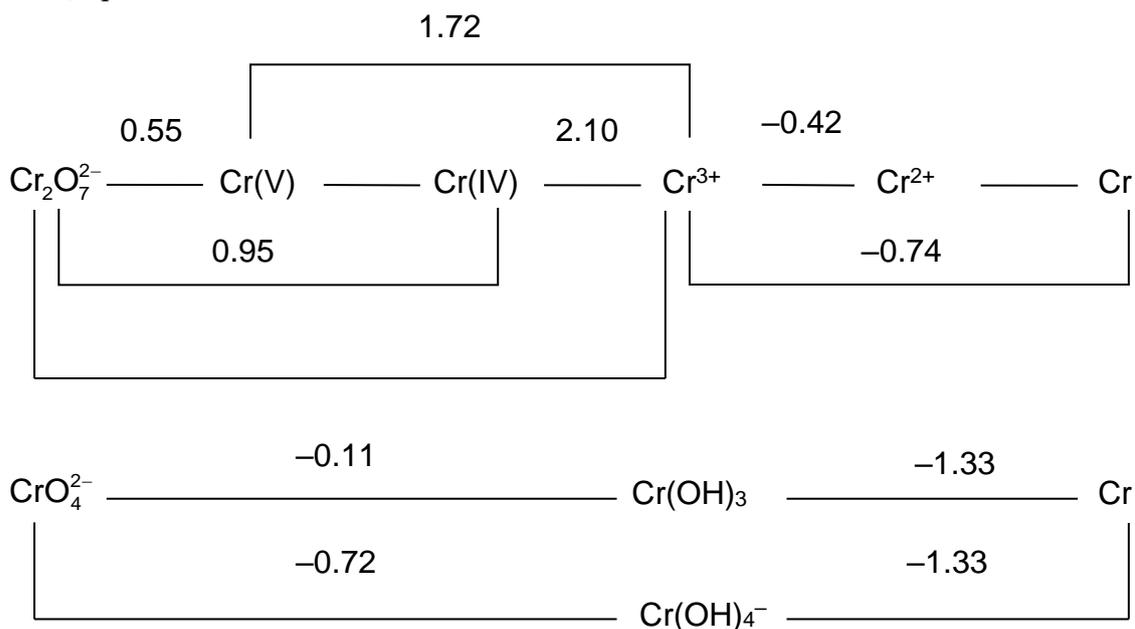
Проба на присутствие ионов Cl^- в образце заключается в следующем: сухая смесь анализируемого образца и твердого дихромата калия нагревают с концентрированной серной кислотой. Выделяющиеся газы пропускают в раствор NaOH . Пожелтение этого раствора свидетельствует о присутствии хлорид-ионов.

b) Что собой представляет летучее соединение хрома, образующееся в этой реакции? Изобразите его структурную формулу. Примечание: ни атомы хрома, ни атомы хлора не изменяют своей степени окисления в этой реакции.

Подкисление раствора хромата калия приводит сначала к образованию оранжевого дихромат-иона, затем к имеющим еще более интенсивную окраску три- и тетрахромат-ионам. При добавлении концентрированной серной кислоты образуется темно красный осадок, не содержащий калия.

c) Запишите уравнения описанных реакций и изобразите структурные формулы ионов. Предложите структуру вещества, выпадающего в осадок.

Ниже приведены диаграммы Латимера для ряда соединений хрома в кислой ($\text{pH}=0$) и щелочной ($\text{pH}=14$) средах:

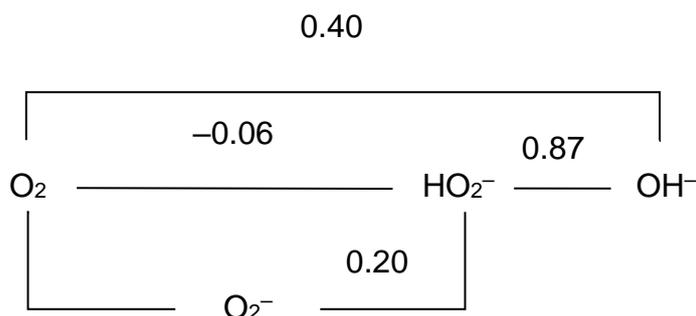
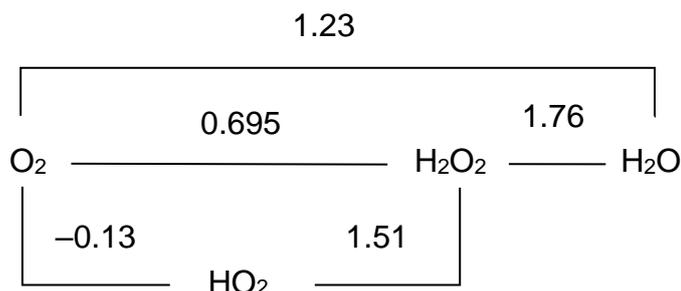


d) Рассчитайте три пропущенных значения потенциалов.

e) Являются ли устойчивыми состояния Cr(V) и Cr(IV) по отношению к диспропорционированию? Установите простой критерий этого на основании диаграмм Латимера. Чему равна константа диспропорционирования Cr^{2+} ?

f) Рассчитайте величину произведения растворимости для гидроксида хрома (III) и общую константу устойчивости тетрагидрохромат (III) аниона.

Ниже приведена диаграмма Латимера для ряда кислородсодержащих частиц в кислой (рН=0) и щелочной (рН=14) средах.



- g) Что произойдет, если рН раствора, содержащего хромат(VI), Cr(III) и пероксид водорода сделать равным 0? Сделать равным 14? Запишите уравнения реакций и укажите величины соответствующих потенциалов полуреакций.

Задача 4

Кварц и кварцевое стекло ронит одинарные ковалентные связи Si-O.

- a) Чему равно координационное число атомов Si и O в этой структуре?

Плотность кварцевого стекла равна 2.203 г/см³.

- b) Чему равен средний объем 1 элементарной ячейки SiO₂? Какое число связей приходится в среднем на такой объем?

Часто в кварцевом стекле в качестве дефектов присутствуют кислородные вакансии: атомы кислорода отсутствуют в узлах решетки и соседние атомы кремния, лишённые атомов кислорода, стабилизируются путем образования связей Si-Si. Состав аморфного образца кварца можно выразить формулой SiO_{1.9}.

- c) Какая доля всех связей приходится на связи Si-Si в таком образце?

- d) Приведите выражение для расчета отношения $n_{\text{Si-Si}}/n_{\text{Si-O}}$ в образце состава SiO_x как функцию x , где $n_{\text{Si-Si}}$ – число связей Si-Si и $n_{\text{Si-O}}$ – число связей Si-O. Чему равно x в образце, в котором в среднем каждый атом Si образует одну Si-Si связь.

Задача 5

Пирит (FeS₂) имеет структуру NaCl, в которой ионы Fe²⁺ занимают положения ионов Na⁺, а ионы S₂²⁻ занимают положения ионов Cl⁻. Направление связей S-S перпендикулярно диагонали ячейки.

- a) Атом железа располагается в центре октаэдра из атомов серы. Чему равно координационное число атомов серы?
- b) Плотность (ρ) идеального кристалла пирита равна 5.011 г/см^3 . Рассчитайте постоянную решетки для наименьшей кубической элементарной ячейки.

Было установлено, что постоянная решетки не зависит от стехиометрии кристалла, т.е. решетка остается неизменной, если величина y в формуле FeS_y слабо отклоняется от 2 в интервале (1.95–2.05).

- c) Выведите выражение зависимости плотности кристалла от y , в приближении, что в пирите изменяется только содержание железа. Выведите аналогичное выражение для случая, когда изменяется только содержание S.
- d) Изобразите две полученные кривые на одном и том же рисунке в координатах y - ρ . Укажите следующие области на рисунках: вакансии (Fe, или дефицит S), междоузельные ионы (Fe, или избыток S), идеальная решетка.

Было установлено, что в природном образце пирита только 99% положений ионов железа заняты и 1 % дополнительных атомов серы находится в междоузлиях.

- e) Установите формулу образца. Укажите соответствующую точку на построенной ранее y - ρ диаграмме.

Задача 6

Почти до самого конца 20 века были известны всего две частицы (одна молекула и один анион), состоящие только из атомов азота.

- a) Приведите эмпирические формулы этих частиц.

Первое неорганическое соединение, содержащее только азот-содержащие частицы, было синтезировано Christie с сотрудниками в 1999 году.

Исходным веществом для синтеза служила неустойчивая жидкость **A**, представляющая собой слабую одноосновную кислоту. Она была выделена из ее натриевой соли (содержащей 35.36 % натрия по массе) действием большого избытка стеариновой кислоты.

- b) Установите молекулярную формулу **A** и изобразите ее две резонансные структуры. Покажите все связывающие и несвязывающие валентные электронные пары.

Второе исходное вещество (**B**) было получено из *цис*-изомера галогенида азота, содержащего 42.44 % азота по массе.

- c) Установите эмпирическую формулу этого галогенида. Изобразите структурную формулу Льюиса его *цис*-изомера. Покажите все связывающие и несвязывающие валентные электронные пары.

Указанный галогенид азота реагировал с SbF_5 (как сильной кислотой Льюиса) в соотношении 1:1 при $-196 \text{ }^\circ\text{C}$. Было установлено, что при этом образуется ионное вещество (**B**), содержащее три вида атомов. Элементный анализ показал, что оно содержит 9.91 % N и 43.06 % Sb по массе; а также, что оно содержит один катион и один анион и имеет октаэдрическую решетку.

- d) Установите эмпирическую формулу **B**.
- e) Установите эмпирическую формулу катиона, найденного в составе **B**, и изобразите его

Льюисовскую структуру. Изобразите резонансные структуры, если они имеются. Покажите все связывающие и несвязывающие валентные электронные пары. Предскажите ожидаемые примерные валентные углы указанных структурах.

В бурно реагирует с водой: при реакции 0.3223 г **В** выделяется 25.54 см³ (при 101325 Па и 0 °С) оксида азота, не имеющего цвета и запаха (содержащего 63.65 % азота по массе).

f) Установите формулу оксида азота, выделяющегося в реакции гидролиза, и изобразите его формулы Льюиса. Покажите резонансные структуры, если они имеются. Покажите все связывающие и несвязывающие валентные электронные пары.

g) Приведите уравнение реакции **В** с водой.

В эксперименте, описанном Christie, вещество **А** было смешано с веществом **В** в жидком фтороводороде при –196 °С. Смесь перемешивалась в течение трех дней в запаянной ампуле при –78 °С, а затем снова было охлаждено до –196 °С. Таким образом было получено вещество **С**, содержащее тот же самый октаэдрический анион, как и в веществе **В**, и, как ожидалось, V-образный катион, состоящий только из атомов азота. Вещество **С** содержит 22.90 % азота по массе.

h) Установите эмпирическую формулу вещества **С**.

i) Катион, входящий в состав вещества **С**, имеет много резонансных структур. Изобразите эти структуры, укажите все связывающие и несвязывающие электронные пары. Предскажите примерные валентные углы в каждой из структур.

j) Приведите химическое уравнение образования **С**. Образование какого вещества делает этот процесс термодинамически выгодным?

Катион, входящий в состав **С**, является очень сильным окислителем. Он окисляет воду, продуктами этого процесса являются два простых газообразных вещества. Конечный водный раствор содержит те же вещества, которые образуются при гидролизе **В**.

к) Приведите уравнение гидролиза вещества **С**.

В 2004 году был сделан следующий шаг. Было синтезировано ионное соединение **Е**, содержащее 91.24 % азота по массе! Первой стадией в синтезе **Е** была реакция хлорида элемента главной группы с избытком натриевой соли **А** (в ацетонитриле при –20 °С), приводящая к образованию вещества **Д** и NaCl. При этом выделения газов не наблюдалось. На второй стадии вещество **Д** вступало в реакцию с веществом **С** в жидком SO₂ при –64 °С. В результате этого образовалось вещество **Е**. Отношение числа катионов к числу анионов в **Е** также было равно 1:1 и оно содержало тот же катион, что и вещество **С**. Вещества **Д** и **Е** содержат одинаковые комплексные анионы, центральный атом в которых имеет октаэдрическую координацию.

l) Установите эмпирическую формулу **Е**, с учетом того, что оно содержит два типа атомов.

m) Установите эмпирическую формулу **Д** и определите какой элемент главной группы был использован

Пролагают, что вещество **Е** может быть потенциальным топливом для полетов космических кораблей в будущем, поскольку является очень эндотермическим. (Так называемым, материалом с высокой плотностью энергии). Еще одним преимуществом является то, что продукты разложения **Е** не токсичны, они не загрязняют атмосферу.

п) Что является продуктами разложения вещества **Е** на воздухе?

Задача 7

Рассчитайте аналитические концентрации каждого вещества в следующих растворах:

- а) раствор HCl, pH = 4.00 (раствор А),
- б) раствор уксусной кислоты, pH = 4.00 (раствор В),
- в) раствор серной кислоты, pH = 4.00 (раствор С),
- д) раствор лимонной кислоты, pH = 4.00 (раствор D).

Рассчитайте pH каждой из следующих смесей:

- е) равные объемы раствора А и раствора NaOH с pOH = 4,
- ф) равные объемы раствора В и раствора NaOH с pOH = 4,
- г) равные объемы раствора С и раствора NaOH с pOH = 4,
- г) равные объемы раствора D и раствора NaOH с pOH = 4.
- и) равные объемы растворов А и В,
- ж) равные объемы растворов А и С.

Уксусная кислота: $pK_a = 4.76$

Серная кислота: $pK_{a2} = 1.99$

Лимонная кислота: $pK_{a1} = 3.10$, $pK_{a2} = 4.35$, $pK_{a3} = 6.39$

Задача 8

Многочисленные неорганические соединения подвергаются автодиссоциации в жидком состоянии. В жидком фтороводороде (плотность $\rho = 1.002 \text{ г/см}^3$) автопротолиз может быть описан следующим равновесием:



Константа этого равновесия равна $8.0 \cdot 10^{-12}$.

- а) Считая, что в системе присутствуют только указанные частицы, рассчитайте, какая часть фтора содержится в составе катионов в жидком фтороводороде.

Многочисленные реакции могут протекать в жидком HF.

- б) Запишите уравнения реакции жидкого HF со следующими веществами: H_2O , SiO_2 , ацетон.

В воде HF ведет себя как кислота средней силы и диссоциирует только частично. Стадиями, определяющими равновесные свойства этой системы, являются следующие:



Константы равновесия этих процессов равны:

$$K_1 = 1.1 \cdot 10^{-3}$$

$$K_2 = 2.6 \cdot 10^{-1}$$

c) Рассчитайте аналитическую концентрацию в водном растворе HF, в котором $\text{pH} = 2.00$.

В ранних исследованиях водных растворов HF равновесие (2) не учитывалось. Однако определение pH , основанное только на уравнении (1) давало некорректные результаты.

d) Покажите, что учет только равновесия (1) при расчетах pH действительно приводит к зависимости от концентрации константе равновесия для процесса (1).

Два химика захотели определить константу кислотности HF (K_1) в одном и том же растворе известной концентрации. Они измерили величину pH в растворе и затем получили величину K_1 путем расчета. Однако, один из химиков знал о равновесии (2), тогда как другой – нет. Каково же было удивление, когда оба они получили одинаковое значение K_1 .

e) Чему была равна концентрация HF в растворе?

f) Рассчитайте константу равновесия для следующего процесса:



Равновесие диссоциации растворенного вещества может быть существенно смещено путем добавления определенных дополнительных веществ в раствор.

g) Предложите три различных неорганических соединения для усиления диссоциации HF в водном растворе.

Некоторые вещества могут сдвинуть равновесие автодиссоциации жидкой HF на несколько порядков величины. Одним из таких веществ является SbF_5 .

h) Покажите, как (за счет чего) SbF_5 сдвигает равновесие автодиссоциации жидкого HF.

Сдвиг равновесия автодиссоциации означает существенное изменение Бренстедовской кислотности растворителя. Действительно, степень сольватации протонов, образующихся в результате автодиссоциации существенно влияет на Бренстедовскую кислотность растворителя.

i) Как Бренстедовская кислотность данного растворителя зависит от степени сольватации протона?

Смесь HF- SbF_5 относится к суперкислотам благодаря очень высокой кислотности. Такие кислоты могут протонировать очень слабые основания в результате чего могут быть получены экзотические продукты протонирования. Это в свою очередь открывает новые пути синтеза.

j) Приведите уравнения реакций метана и неопентана с суперкислотой HF- SbF_5 . Учтите, что в обоих случаях образуются газообразные продукты.

Задача 9

Сульфид аммония ($(\text{NH}_4)_2\text{S}$) широко используется в качественном анализе. Для его получения газообразный сероводород пропускают через 4-5 М раствор аммиака и затем добавляют воду. Полученный таким образом реагент никогда не представляет собой раствор одного вещества. Он может содержать или аммиак, или гидросульфид аммония, если был поглощен нестехиометрический объем сероводорода.

- 10.00 см³ раствора сульфида аммония разбавили до 1.000 дм³. Аликвоту 10.00 см³ по-

лученного раствора перенесли в перегонную колбу и добавили $\sim 40 \text{ см}^3$ воды. Затем, приемник, в котором должен собираться отгон, поместили 25.00 см^3 0.1 М раствора нитрата кадмия. В перегонную колбу добавили 20.00 см^3 0.02498 М раствора серной кислоты.

- Примерно половина раствора из перегонной колбы была отогнана в приемник (в ней наблюдалось образование желтого осадка).
- Содержимое перегонной колбы было количественно перенесено в колбу для титрования. После добавления нескольких капель индикатора метилового красного смесь было оттитрована 0.05002 М раствором NaOH . Для достижения точки эквивалентности было израсходовано 10.97 см^3 раствора щелочи.
- К смеси в приемнике была добавлена бромная вода до растворения осадка, а затем избыток брома удален путем кипячения раствора в течение 15 минут. Бром окислил все серосодержащие анионы до сульфат-ионов. На нейтрализацию ионов водорода, образовавшихся в приемнике в результате этих реакций, было затрачено 14.01 см^3 0.1012 М раствора NaOH .

Рассчитайте точный состав исходного раствора сульфида аммония.

Задача 10

Если верить вебсайту Венгерского центрального банка, серебряно-белая Венгерская 2-форинтовая монета сделана из сплава меди с никелем. Любопытный химик (не знающий, что разрушать монеты в Венгрии запрещено) взвесил такую 2-форинтовую монету (ее вес оказался равным 3.1422 г) и растворил ее полностью в концентрированной азотной кислоте в течение 4 часов в вытяжном шкафу. При этом выделялся коричневый газ. Других газообразных продуктов не выделялось.

- a) Приведите химические уравнения реакций, протекающих при растворении.

Наш герой разбавил раствор до 100.00 см^3 в мерной колбе. Для определения состава монет он разработал план. Сначала он приготовил раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ путем растворения 6 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 1.0 дм^3 воды. Затем он отвесил 0.08590 г KIO_3 , растворил в воде и приготовил 100.00 см^3 в мерной колбе. От отмерил 10.00 см^3 этого раствора, добавил 5 см^3 20% соляной кислоты и 2 г твердого KI . Раствор при этом немедленно стал коричневым. Затем он оттитровал этот образец раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Среднее значение объема титранта в ряде параллельных опытов составило 10.46 см^3 .

- b) Запишите уравнения всех химических реакций, которые описаны и установите концентрацию раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Что наш герой использовал в качестве индикатора?

Когда наш герой начал мыть посуду, он обратил внимание на то, что в первом образце образуется белый осадок. Он точно помнил, что добавил в этот образец больше раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, чем это было необходимо для достижения точки эквивалентности.

- c) Приведите уравнение реакции, приводящей к образованию осадка.

Далее наш герой вернулся к темно-зелено-голубому раствору, приготовленному вначале. Он отмерил аликвоту 1.000 см^3 этого раствора в колбу для титрования, добавил 20 см^3 5% раствора уксусной кислоты и 2 г твердого KI . Немного подождав (примерно 5 минут), он увидел, что раствор стал коричневым и образовался слабо окрашенный осадок.

- d) Приведите уравнение реакции приводящей к образованию окрашенных продуктов и выпадению осадка. Почему наш герой немного подождал? Почему ошибкой было бы

ожидать не несколько минут, а часы?

Затем наш герой оттитровал образец приготовленным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Для этого потребовалось в среднем 16.11 см^3 раствора. Затем он рассчитал состав 2-форинтовой монеты.

e) Рассчитайте массовые доли металлов в составе монеты.

Как хороший химик, он был неудовлетворен результатами, полученными только одним методом и постарался определить состав монеты комплексонометрическим методом. В этом эксперименте он не учитывал результаты, полученные иодометрическим титрованием. Сначала он растворил 3.6811 г $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = 372.25 \text{ г/моль}$) в мерной колбе и получил 1.0000 дм^3 раствора. Затем он отмерил 0.2000 см^3 исходного зелено-голубого раствора, добавил 20 см^3 воды и 2 см^3 25 % раствора аммиака. Цвет полученной смеси стал интенсивно фиолетовым.

f) Какие вещества обуславливают цвет полученного раствора? Для чего был добавлен раствор аммиака?

На титрование аликвоты в среднем было израсходовано 10.21 см^3 раствора.

g) Подтвердили ли результаты этого эксперимента полученный ранее состав монеты?

Наш герой все еще не был удовлетворен и стал подозревать, что он допустил ошибку при взвешивании монеты. Поэтому он включил старый спектрофотометр, который имелся в лаборатории. В лаборатории он нашел 0.1024 М раствор CuCl_2 и 0.1192 М раствор NiCl_2 . Сначала он измерил поглощение раствора CuCl_2 в 1.000-см кварцевой кювете и выбрал некоторые длины волн и соответствующие значения поглощения:

$\lambda / \text{нм}$	260	395	720	815
A	0.6847	0.0110	0.9294	1.428

Затем он измерил поглощение раствора NiCl_2 в той же самой кювете при тех же длинах волн.:

$\lambda / \text{нм}$	260	395	720	815
A	0.0597	0.6695	0.3000	0.1182

Он разбавил аликвоту 5.000 см^3 исходного зелено-голубого раствора до 25.00 см^3 в мерной колбе и измерил поглощение полученного раствора и получил величину поглощения, равную 1.061 при 815 нм , и 0.1583 при 395 нм .

h) Почему он разбавлял раствор? Рассчитайте состав монеты по результатам проведенного спектрофотометрического анализа.

Далее он измерил поглощение при 720 нм и получил значение 0.7405 .

i) Согласуется ли эта величина с предыдущими данными?

И наконец, он перенастроил фотометр на 260 нм . Он был удивлен, получив значение поглощения, равное 6.000 .

j) Какое значение он ожидал получить?

Он решил измерить поглощение при этой длине волны в кварцевой кювете толщиной 1.00-мм . И снова он получил значение поглощения, равное 6.000 .

- к) Предложите возможное объяснение полученным результатам и предложите метод для их подтверждения, с использованием реагентов и оборудования, которое описано в задаче.

Задача 11

30 января 2000 года в результате аварии на одном из золотых приисков в реку Сзамос попало около 100 000 м³ водных отходов, содержащих цианид. Загрязнения, достигшие позднее центральноевропейских рек Тица и Данубе, привели к гибели большого количества рыбы. 15 февраля популярный венгерский телеканал представил простой эксперимент: сначала был приготовлен раствор NaCN с концентрацией, равной в сброшенных отходах. Рыбы погибли, но выживали, если был добавлен раствор сульфата железа(II). В передаче прозвучала мысль о том, что сульфат железа(II) следует использовать для уменьшения негативных последствий от цианидных отходов. Однако, когда тот же самый эксперимент был повторен с использованием реального раствора отходов, рыбы умирали, даже если был добавлен сульфат железа(II). К сожалению, второй эксперимент не показывался во всех вечерних новостях. Для уяснения химизма процесса, эксперт проделал серию экспериментов с селективным на цианид-ионы комбинированным электродом. Сначала он откалибровал электрод растворами с тремя различными концентрациями при 3 различных значениях pH. Температура во всех экспериментах была равна 25 °С. Показания прибора приведены в таблице:

	1.00 ppm NaCN	10.0 ppm NaCN	100 ppm NaCN
0.01 M NaOH	497.3 мВ	438.2 мВ	379.1 мВ
0.001 M NaOH	497.7 мВ	438.6 мВ	379.5 мВ
pH = 7.5 буфер	598.9 мВ	539.8 мВ	480.7 мВ

- а) Рассчитайте константу диссоциации HCN на основании приведенных данных.

К 100 см³ исходного тестового раствора, содержащего 49.0 мг/дм³ NaCN и забуференного до pH = 7.5, было добавлено 40.0 мг твердого FeSO₄·7H₂O. При этом pH, реакция между водным раствором железа(II) и растворенным кислородом протекает количественно при любых условиях и приводит к осаждению осадка гидроксида железа(III). Не учитывайте никаких процессов комплексообразования между осадком и цианид-ионами.

- б) Запишите уравнение этой окислительно-восстановительной реакции.

Все растворы, используемые в этом эксперименте, изначально содержали 8.00 мг/дм³ растворенного кислорода. Показания электрода в таком растворе были равны 585.9 мВ. Железо(II) образует только один комплекс с цианид-ионами, в котором координационное число железа равно 6.

- в) Запишите ионное уравнение реакции образования этого комплекса. Оцените константу устойчивости образующегося комплекса.

Данные по токсичности (LC₅₀ – концентрация вещества, приводящая к гибели 50 % животных при 24 часовой экспозиции) для рыб приведены в таблице:

	LC ₅₀
цианид-ион*	2.1 мг/дм ³
Na ₄ [Fe(CN) ₆]·3H ₂ O	6·10 ³ мг/дм ³

* суммарная концентрация цианида, не включенного в комплекс = [HCN] + [CN⁻]

Связывание растворенного кислорода не оказывает существенного влияния на результаты эксперимента

- d) Согласуются ли результаты эксперимента и данные по токсичности с результатами показанного по телевидению эксперимента?

Малоизвестным фактом о распространяемом загрязнении было то, что оно содержит металлы, преимущественно медь (которая редко встречается на золотых приисках). Медь часто присутствует в окружающей среде в виде меди(II), но она присутствует в виде меди (I) в указанных отходах из-за содержания цианид-ионов.

- e) Запишите уравнение реакции между медью (II) и цианид-ионами.

Реальный образец отходом имел $\text{pH} = 7.5$. Общее содержание цианид-ионов (включая комплексы, свободные ионы и циановодород) было равно 26 ppm, суммарное содержание меди было равно 21 ppm. Ион-селективный на цианид-ионы электрод показал величину 534.6 мВ в этом растворе, а электрохимические измерения дали концентрацию незакомплексованной меди (I) примерно $2 \cdot 10^{-15}$ моль/дм³. Медь(I) образует различные по составу комплексы с цианид-ионами вплоть до координационного числа, равного 3. Константа образования $[\text{CuCN}]$ незначительна по сравнению с другими двумя комплексами. Растворенный кислород, в концентрации 8.00 мг/дм³, сосуществует совместно с цианидными комплексами меди(I) в растворе.

- f) Образуется ли осадок цианида меди (I) в растворе? ($\text{PP}_{\text{CuCN}} = 3.5 \cdot 10^{-19}$)

- g) Установите координационное(ые) число(а) меди(I) в комплексах, образующихся в процессе изучения образца. Рассчитайте константы устойчивости цианидных комплексов меди(I).

Токсичность циано комплексов меди(I) близка к токсичности NaCN; комплекс $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ имеет величину LC_{50} , равную 4.5 мг/дм³. К 100 см³ образца цианидсодержащих отходов добавили 40.0 мг твердого $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Цианид-селективный электрод показал величину 592.3 мВ в этом растворе.

- h) Оцените концентрации различных комплексов в этом образце. Является ли этот раствор токсичным? Согласуется ли это с экспериментами не показанными по ТВ?

Задача 12

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и $\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3$ являются важными окислительно-восстановительными системами в аналитической химии, поскольку их потенциалы легко могут быть изменены путем добавления комплексообразователей или изменением pH среды.

- a) Рассчитайте стандартный электродный потенциал E°_3 системы $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$.

Стандартный электродный потенциал пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ в 1 М растворе HCl равен 0.710 В.

- b) Оцените константу устойчивости комплекса $[\text{FeCl}]^{2+}$.

Как Fe^{3+} , так и Fe^{2+} ионы образуют очень стабильные комплексы с CN^- ионами.

- c) Рассчитайте отношение суммарных констант устойчивости комплексов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

- d) H_3AsO_4 и $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ растворены в воде в стехиометрическом соотношении. Каким будет отношение $[\text{H}_3\text{AsO}_4]/[\text{H}_3\text{AsO}_3]$ в состоянии равновесия при $\text{pH} = 2.00$?

- e) Могут ли существовать указанные равновесные концентрации в водном растворе? Если возможно, рассчитайте величину pH в таком растворе.

$$[\text{H}_3\text{AsO}_4] = [\text{H}_3\text{AsO}_3] = [\text{I}_3^-] = [\text{I}^-] = 0.100 \text{ моль/дм}^3.$$

Fe^{2+}/Fe	$E^\circ_1 = -0.440 \text{ В}$
Fe^{3+}/Fe	$E^\circ_2 = -0.036 \text{ В}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$E^\circ_4 = +0.356 \text{ В}$
$\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3$	$E^\circ_5 = +0.560 \text{ В}$
$\text{I}_2/2 \text{ I}^-$	$E^\circ_6 = +0.540 \text{ В}$

Задача 13

Произведение растворимости хлорида серебра равно $2.10 \cdot 10^{-11}$ при $9.7 \text{ }^\circ\text{C}$ и $1.56 \cdot 10^{-10}$ при комнатной температуре ($25 \text{ }^\circ\text{C}$).

a) Оцените величину ПР и растворимость (в мг/дм^3) AgCl при $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

Хотя AgCl практически нерастворим в воде, он растворяется в растворах, содержащих комплексообразователи. Например, в присутствии большого избытка Cl^- ионов часть осадка AgCl растворяется с образованием ионов $[\text{AgCl}_2]^-$.

Константа равновесия реакции: $\text{Ag}^+(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{AgCl}_2^-(\text{aq})$ равна $\beta = 2.50 \cdot 10^5$ при $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

b) Рассчитайте концентрацию раствора KCl (температура комнатная), в котором его растворимость равна растворимости в чистой воде при $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

Если элемент присутствует в растворе в виде различных степеней окисления, то он не может быть определен непосредственно методом окислительно-восстановительного титрования. В этом случае образец должен быть восстановлен. Для этой цели используются так называемые редуторы. Редуктор представляет собой колонку, содержащую сильный восстановитель в виде твердой фазы. Подкисленный образец пропускается через колонку, полученный раствор собирается и титруется сильным окислителем с известной концентрацией (например, KMnO_4). Наиболее широко используется так называемый редуктор Джонса, содержащий гранулы амальгамированного цинка.

c) Какая реакция может протекать, если цинк будет не амальгамированным?

d) Приведите уравнения реакций, которые протекают при пропускании следующих растворов через редуктор Джонса:

0.01 М раствор CuCl_2

0.01 М раствор CrCl_3

0.01 М раствор NH_4VO_3 ($\text{pH} = 1$)

e) Оцените величину констант равновесия этих реакций, используя данные из таблицы.

Если необходим мягкий восстановитель иногда используют систему Ag/HCl (состоящую из пористых серебряных гранул и водного раствора HCl). Это может показаться удивительным, поскольку металлическое Ag не является хорошим восстановителем. Рассматривая только стандартные электродные потенциалы, можно видеть, что восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} с помощью Ag невозможно.

f) Рассмотрим серебряную палочку, погруженную в 0.05 М раствор $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Рассчитайте равновесные концентрации всех ионов металлов. Какая часть ионов Fe^{3+} восстановилась?

Далее предположим, что восстановление Fe^{3+} с помощью Ag протекает в растворе, содержа-

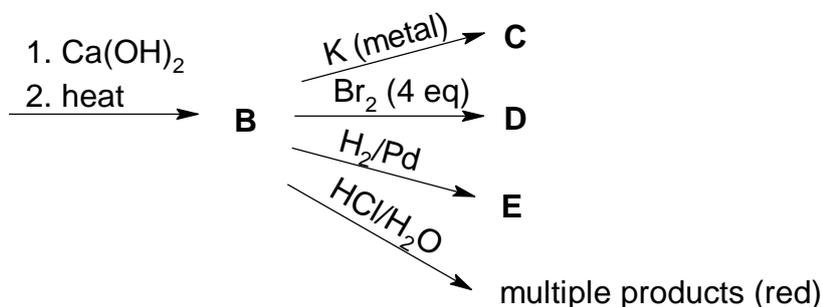
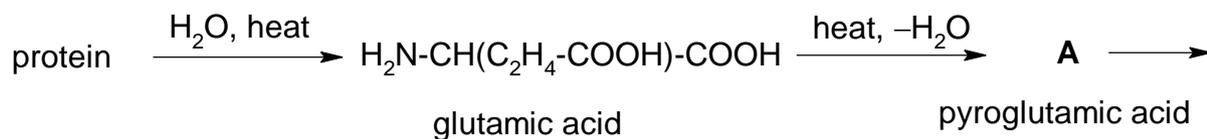
щем 1.00 моль/дм³ HCl.

- g) Какая реакция протекает в этом случае? Рассчитайте константу равновесия этой реакции.
- h) Рассчитайте равновесную концентрацию ионов Fe³⁺, если начальная концентрация ионов Fe³⁺ была равна 0.05 моль/дм³.
- i) Какие из нижеперечисленных веществ будут восстанавливаться в редуторе с Ag/HCl?
0.01 М раствор CrCl₃
0.01 М раствор TiOSO₄ (с_{HCl} = 1 М)

	$E^\circ / \text{В}$		$E^\circ / \text{В}$
Cu ²⁺ /Cu	0.34	Cr ³⁺ /Cr	-0.74
Cu ²⁺ /Cu ⁺	0.16	Cr ²⁺ /Cr	-0.90
VO ₂ ⁺ /VO ²⁺	1.00	Zn ²⁺ /Zn	-0.76
VO ²⁺ /V ³⁺	0.36	TiO ²⁺ /Ti ³⁺	0.10
V ³⁺ /V ²⁺	-0.255	Ag ⁺ /Ag	0.80
V ²⁺ /V	-1.13	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0.77

Задача 14

Еще с античных времен было известно, а впоследствии подтверждено великими алхимиками средневековья, что пары, получаемые при нагревании белков (например, отходов со скотобойни) с известью, впоследствии окрашивают обработанную кислотой деревянную палочку в насыщенный красный цвет. Ответственное за эту любопытную реакцию вещество (**B**) может быть получено в результате следующих превращений (некоторые типичные реакции **B** также приведены на схеме):



A-E являются бесцветными (белыми) веществами. **B** и **E** – жидкости с характерным запахом.

- a) Изобразите структуры **A-E**.
- b) Объясните, почему вещество **B** устойчиво к действию оснований, но быстро подвергается деструкции в присутствии кислот.

- с) Сопоставьте основность **В** и **Е**. Объясните результат.
- д) Предложите схему реакции, ведущей к кислотной деструкции **В**. Объясните, почему продукты реакции окрашены.

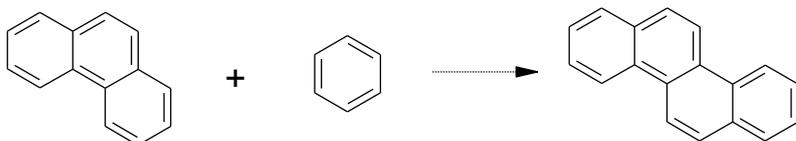
Задача 15

Важной концепцией в органической химии является представление об ароматичности. Содержащие ароматические циклы соединения характеризуются особыми физико-химическими свойствами и реакционной способностью. Правило Хюккеля является простым способом, позволяющим идентифицировать ароматические структуры. Оно гласит, что циклическая сопряженная система будет ароматической в том случае, если содержит $4n+2$ электрона, участвующих в образовании системы делокализованных π -связей (где n – неотрицательное целое число). Это правило может быть распространено также на полициклические и конденсированные циклические системы.

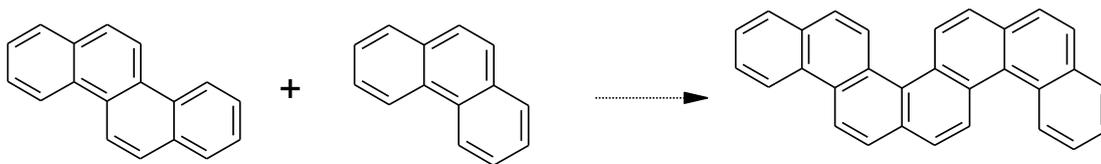
- а) Приведите примеры ароматических соединений, для которых $n = 0, 1, 2$.

Правило Хюккеля применимо и к конденсированным циклическим системам и может выступать достаточным условием их ароматичности.

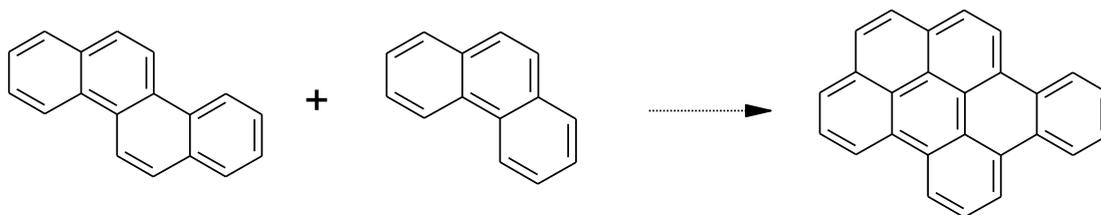
- б) Покажите, что изначально ароматические линейно конденсированные циклические системы (где отдельные кольца последовательно добавляются в систему, конденсируясь двумя атомами углерода) также обладают Хюккелевской ароматичностью. Например:



- с) Покажите, что конденсация двух таких соединений через 2 атома углерода также даст вещество с ароматичностью по Хюккелю. Например:



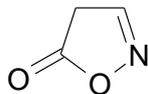
- д) Выведите общий критерий, позволяющий определить при какой конденсации из двух ароматических углеводородов образуется также ароматическая система. Например:



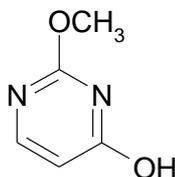
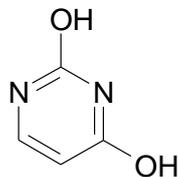
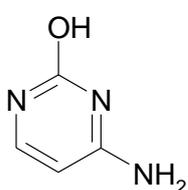
- е) Покажите с помощью контрпримера, что правило Хюккеля не является необходимым условием ароматичности.

Образование ароматических систем является серьезной движущей силой в химических процессах, хотя и не всегда. Рассмотрим следующие примеры:

- f) Циклопентадиен имеет значение $pK_a = 18$, тогда как для цикlopентена $pK_a = 45$. Объясните такое различие!
- g) Таутомерия также может приводить к ароматическим структурам. Покажите, как следующее вещество может превратиться в вещество с ароматической структурой.

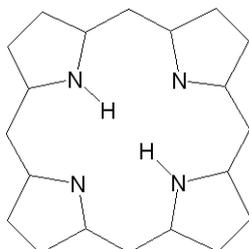


- h) Однако, следующие ароматические структуры существуют преимущественно в форме *не* содержащей ароматического кольца. Приведите строение этих форм. Где эти неароматические структуры играют важнейшую роль? Приведите еще несколько примеров таутомерии, когда молекулы предпочтительно существуют в форме, где ароматичность потеряна.



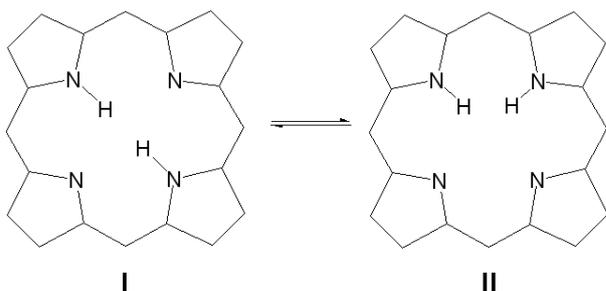
Задача 16

Порфин является простейшим представителем ряда порфиринов. Молекула порфина, содержащая четыре пиррольных кольца, является плоской, а все атомы углерода и азота в ее составе находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Следовательно, в данной структуре можно выделить сопряженную систему двойных связей. Ниже схематически изображен сигма-скелет порфина:



- a) Сколько электронов участвует в образовании сопряженной системы порфина? Изобразите структуру порфина с указанием двойных связей, участвующих в образовании систем сопряжения.

Два атома азота порфина связаны с атомами водорода в качестве заместителей. При нормальных условиях эти атомы водорода проявляют слабо выраженный кислотный характер и способны к легкой миграции между соседними атомами азота, как показано ниже:



- b) К какому типу изомеров относятся структуры I и II? Как миграция протона влияет на длину цепи сопряжения (больше или меньше π электронов образует сопряженную систему в изомере II по сравнению с изомером I)? Изобразите расположение двойных связей в структуре порфина II.

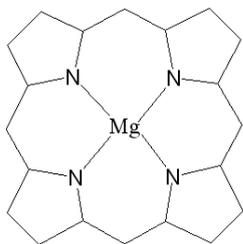
Атомы водорода, связанные в молекуле порфина с атомами углерода, могут быть замещены другими группами атомов. Предположим, что в состав молекулы порфина вводится метильный заместитель. При нормальных условиях такое замещение не оказывает влияние на упомянутый ранее процесс миграции протона, который непрерывно происходит в растворе.

- c) Сколько различных монометилпорфинов может быть получено?

Далее в состав порфиринового кольца молекулы вводится второй метильный заместитель.

- d) Сколько изомеров может быть выделено в данном случае?

Металлокомплексы порфинов легко синтезируются. Важным примером является, в частности, магниевый комплекс, выступающий синтетическим аналогом хлорофилла. Система σ -связей этого комплекса изображена ниже:



- e) Сколько электронов из органической составляющей комплекса участвует в образовании системы сопряженных связей в нем? Каково число монометил-Мg-порфинов, содержащих единственный метильный заместитель в органическом кольце?

Синтезировано множество железосодержащих порфинов (P). Все эти соли несут гетероциклическую основу порфина, но содержат различные дополнительные заместители. Кроме того, они способны дополнительно связывать еще два лиганда, координируя последние аксиально с противоположных сторон от атома железа. Такое комплексообразование – двухстадийный процесс: сперва комплекс с координационным числом 4 присоединяет лиганд (L), превращаясь в пентакоординированное производное (PL), а затем второй лиганд, давая продукт с КЧ = 6 (PL_2). Многочисленные опыты показали, что в ходе реакции быстро образуется комплекс PL_2 , тогда как промежуточный продукт PL выделить трудно. Реакция комплексообразования между одним из железосодержащих порфинов и пиридином в инертном растворителе исследовалась спектроскопически. Показано, что упомянутые ранее стадии характеризуются следующими равновесиями:



- f) Соотношение $K_1 < K_2$ необычно. Почему такое соотношение между двумя последовательными константами диссоциации многоосновных кислот никогда не реализуется на практике?

При проведении рассматриваемой реакции комплексообразования достигнута равновесная концентрация лиганда равная 0.1 М для L.

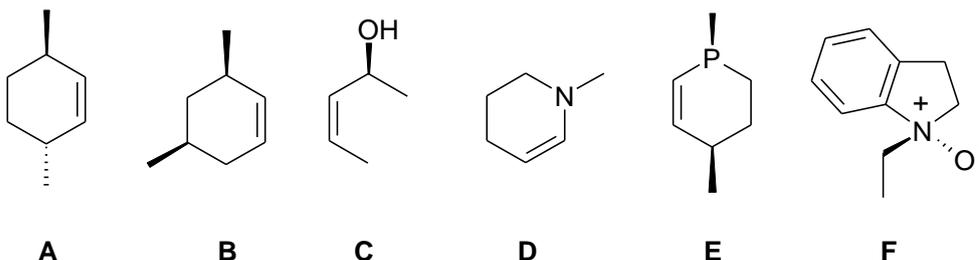
- g) Покажите расчетом, что концентрация пентакоординированного комплекса ничтожна.

Допустим исследователю удалось синтезировать в определенном растворителе комплекс PL *in situ* в концентрации 0.1 М, благодаря кинетической устойчивости PL. Через некоторое время система достигнет равновесного состояния.

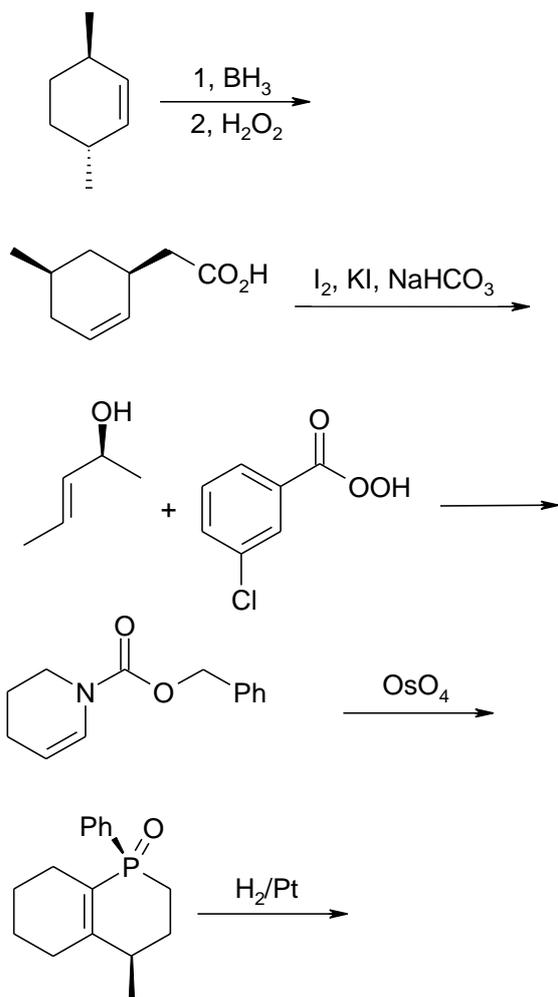
- h) Какое влияние на кинетическую устойчивость оказывает температура?
 i) Какими будут концентрации частиц P, PL, PL₂ и L по достижении равновесия?

Задача 17

- a) Сколько стереоизомеров имеет каждое из нижеприведенных соединений?



- b) Приведите основной продукт каждой из следующих реакций, выделяемый после обработки реакционной системы. Сколько других стереоизомеров образуется в каждом из случаев?



Задача 18

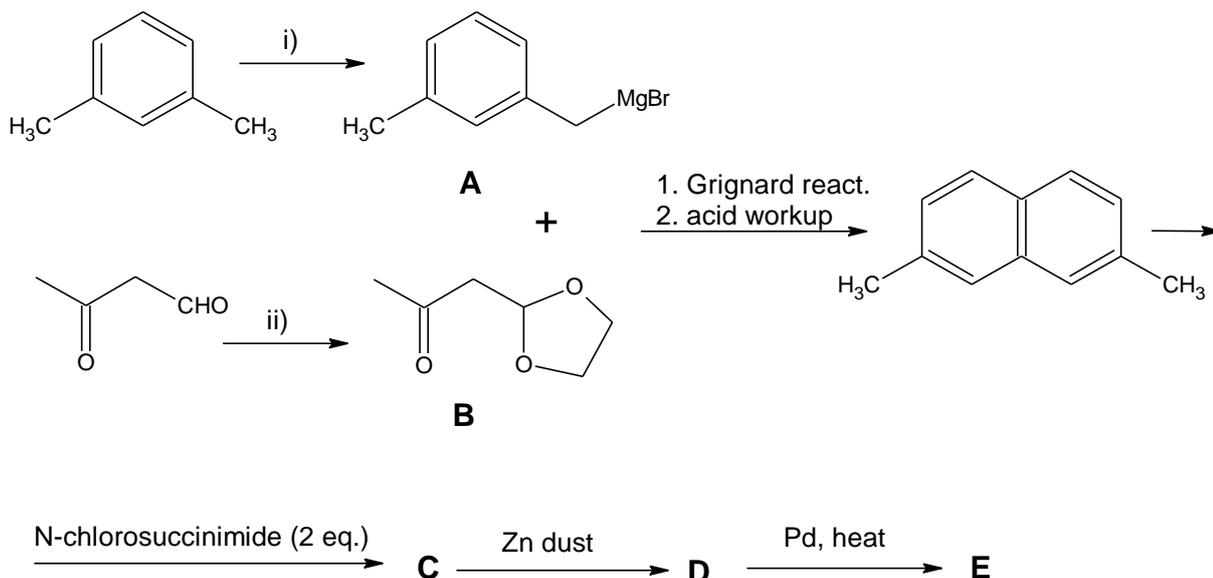
Аскаридол (**A**) – природное органическое вещество необычного строения. Оно содержится в эфирном масле лебеды (*Chenopodium album*) и многих других растений. Известны следующие сведения:

- В чистом виде вещество **A** может быть перегнано только в условиях глубокого вакуума, поскольку при нагревании оно способно взрываться.
- По данным спектроскопии ЯМР ^{13}C в составе **A** присутствует единственная двойная связь $\text{C}=\text{C}$.
- Раствор **A** в диэтиловом эфире не реагирует с натрием. А восстановление вещества LiAlH_4 приводит к продукту **B**.
- При реакции **B** с NaBH_4 в присутствии уксусной кислоты с последующей обработкой системы щелочным раствором H_2O_2 образуется смесь двух структурных изомеров.
- Взаимодействие **B** с одним эквивалентом водорода в присутствии металлического катализатора приводит к продукту **C**. В тех же условиях **A** дает **C**, но на это требуется двукратное количество H_2 по сравнению с **B**. Вещество **C** не реагирует с раствором хромовой кислоты в ацетоне.
- В условиях дегидратации молекула **C** отщепляет две молекулы воды с образованием двух органических веществ – **D** и **E**. Восстановительный озонолиз **D** приводит к смеси равных количеств глиоксаля (этандиаль) и 6-метилгептан-2,5-диона. Та же реакция в случае **E** приводит к эквимольным количествам 3-оксобутаналь и 4-метил-3-оксопентаналь.
- Считается, что в природе **A** образуется на свету в результате реакции между **D** и **F**, катализируемой хлорофиллом.

Установите строение веществ **A-F**.

Задача 19

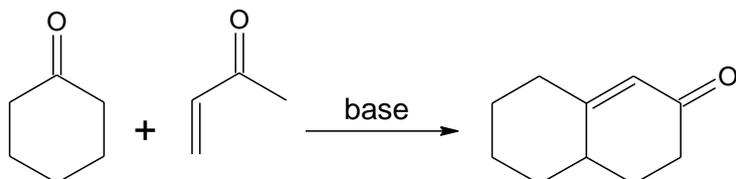
2,7-диметилинафталин может быть получен в результате реакции между реагентом Гриньяра (**A**) и ацеталем (**B**).



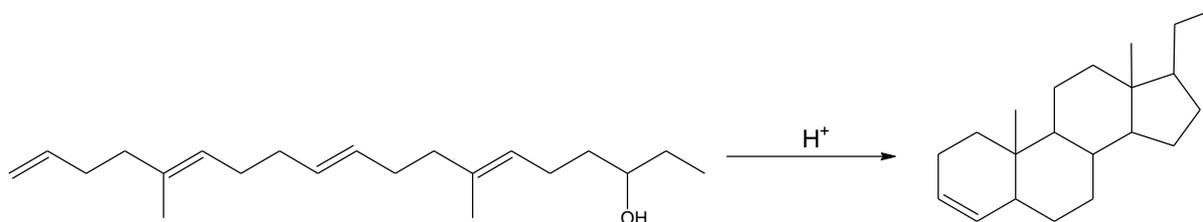
- a) Предложите возможные реагенты и условия для процессов получения **A** и **B**.
- b) Приведите механизм образования 2,7-диметилнафталина.
- c) В результате приведенной серии реакций 2,7-диметилнафталин превращается в вещество **E** (изящное соединение состава $C_{24}H_{12}$.) Установите строение веществ **C**, **D** и **E**.

Задача 20

- a) Приведите механизм следующего превращения (аннелирование по Робинсону).

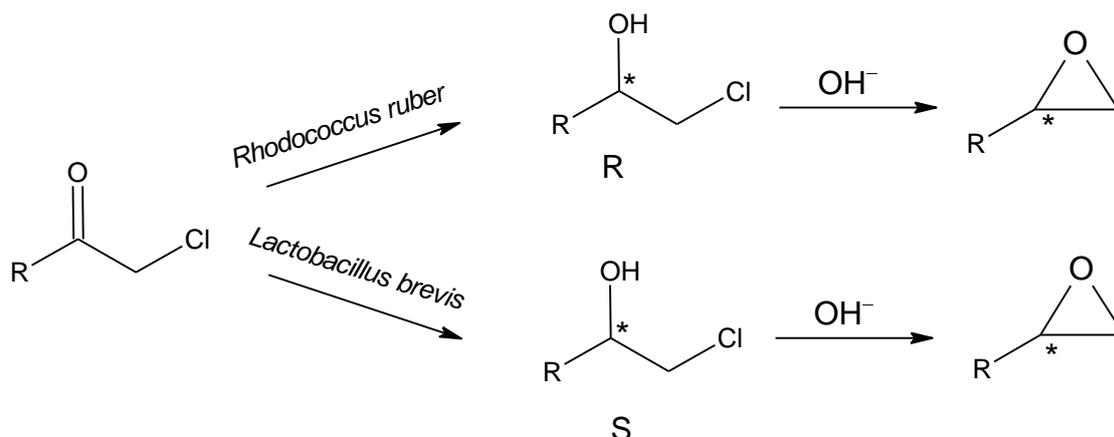


- b) Изобразите схему превращений, ведущих к построению стероидного скелета.



Прохиральный α -хлоркетон был превращен в соответствующий хлоргидрин ферментативным восстановлением (R – алкильная группа). Одна из алкогольдегидрогеназ (*Rhodococcus ruber*) продуцирует R изомера, тогда как другая (*Lactobacillus brevis*) дает продукт с S конфигурацией стереоцентра. В щелочной среде из хлоргидринов образуются энантиомерно чистые эпоксиды.

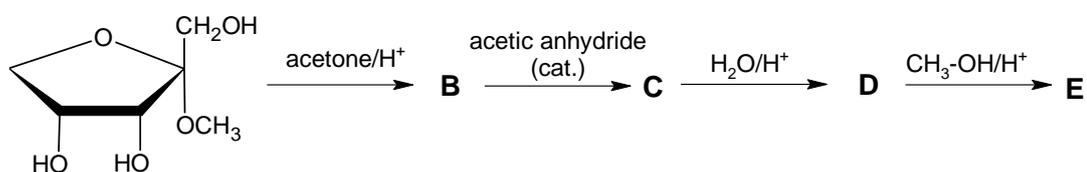
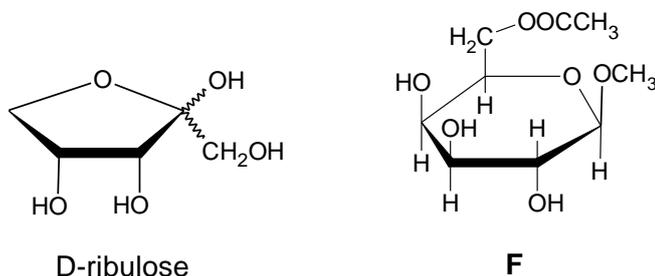
- c) Изобразите стереохимические формулы хлоргидринов и эпоксидов. Приведите механизм для реакции замыкания эпоксидного цикла.



Задача 21

Одной из групп моносахаридов являются кетозы. Так, производные D-рибулозы играют важнейшую роль в процессе фотосинтеза. α -Метилгликозид D-рибулозы (**A**) может быть получен из D-рибулозы обработкой метанолом в присутствии каталитических количеств кислоты.

Нагревание **A** с HCl в ацетоне приводит к веществу **B**, являющемуся пропилиденовым производным сахара. Ацетон с вицинальными диолами образует ацетали при подходящей ориентации двух OH групп.



1-O-methyl- α -D-ribulose<2.5>

A

- a) В ходе синтеза **B** возможно образование двух продуктов. Изобразите их структурные формулы и укажите, какой из продуктов – основной.

В реакции с уксусным ангидридом (в присутствии катализатора) **B** дает **C**. **D** образуется из вещества **C** при нагревании с разбавленным водным раствором кислоты. Соединение **D** в реакции с метанолом в присутствии кислоты дает **E**.

- b) Приведите структуры соединений **C-E**.

- c) Можно ли точно указать конфигурацию заместителей у атома углерода C1 в структуре вещества **E**?

Хотя образование ацетонидов и является универсальным методом защиты близко расположенных OH групп, но в ряде случаев образуется смесь множества продуктов (или же строение основного продукта сильно зависит от условий проведения реакции). Такая ситуация имеет место для сахаров, существующих в виде пиранозных форм.

Было показано, что ацетонид не образуется лишь когда обе соседние OH-группы аксиальны. Диэкваториальные же или аксиально-экваториальные вицинальные диолы легко реагируют с ацетоном в присутствии HCl.

- d) Изобразите обе конформации кресла для 1-O-метил-6-O-ацетил- β -D-галактозы<1.5> (**F**). Обозначьте аксиальные (а) и экваториальные (е) OH-группы. Укажите более стабильный конформер.
- e) Сколько изомерных ацетонидов образуется при обработке этого вещества? Сколько различных конформаций кресла возможно для каждого из этих ацетонидов?
- f) Изобразите проекционную формулу Хеуорса для L-галактозы<1.5>

Задача 22

В настоящее время ископаемые источники энергии являются наиболее важными для человечества. Использование этого источника энергии приводит к двум основным проблемам. Во-первых, получение энергии из такого топлива приводит к выделению в атмосферу большого количества диоксида углерода, который приводит к глобальному потеплению. Кроме того, природные источники ископаемого топлива иссякнут через относительно короткое (в историческом масштабе) время. Многие эксперты полагают, что альтернативные источники энергии, такие как водород или метанол, могут найти широкое применение как приемлемая с точки зрения окружающей среды замена ископаемым источникам энергии.

Водород не является первичным источником энергии. Он должен быть произведен с помощью другого вида энергии, например, ядерной или солнечной. Наилучшим решением было бы получить из воды, в процессе, называемом расщеплением воды.

- a) Какое количество электроэнергии в кВт·ч необходимо для получения 1 кг водорода, если электролиз протекает при 1,6 В, а выход равен 90 %. Оцените этот процесс с экономической точки зрения на основании текущих оптовых цен (средняя цена электроэнергии составляет 0.10 евро/кВтч, а водорода – 2 евро/кг H₂).

Кроме производства, хранение и транспортировка водорода также представляют определенную проблему. В этом вопросе основной величиной является объемная и массовая плотность энергии. Объемная плотность энергии равна отношению возобновляемой энергии к объему источника энергии. Массовая плотность энергии равна отношению величины возобновляемой энергии к массе источника энергии.

- b) Рассчитайте объемную и массовую плотность энергии для водорода при атмосферном давлении и 298 К. (Считайте водород идеальным газом при этих условиях).

Водород часто перевозят в баллонах обычно под давлением 200 бар. Обычный большой газовый баллон сделан из стали (плотность стали 7.8 г/см³), имеет полезный объем 50 дм³ и когда пустой имеет массу 93 кг. При указанном давлении водород больше не подчиняется законам идеального газа. Лучшим описанием в этих условиях является уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

где p – давление, V_m – молярный объем, R – универсальная газовая постоянная, T – термодинамическая температура, a и b – константы для данного газа. Для водорода, $a = 2.48 \cdot 10^{-2}$ Па м⁶моль⁻² и $b = 2.66 \cdot 10^{-5}$ м³моль⁻¹. Под давлением водород не может быть транспортирован без баллона.

- c) Оцените объемную и массовую плотность энергии водорода под давлением.

Водород также можно транспортировать в виде гидридов металлов. NaBH₄ является многообещающим веществом в этом отношении, поскольку оно реагирует с водой в присутствии катализатора с образованием водорода.

- d) Какое число молей водорода может быть получено из 1 моль NaBH₄?

Поскольку вода является вездесущим веществом, ее не требуется транспортировать вместе с гидридом металла.

- e) Оцените объемную и массовую плотность энергии NaBH₄ как источника водорода. Его плотность равна 1.07 г/см³.

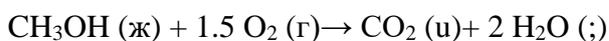
Важно сравнить эти данные с данными для традиционных источников энергии.

- f) Используя ранее рассчитанные плотности энергии, определите объемную и весовую плотности энергии следующих источников энергии:
- Графит как модель угля. Рассчитайте плотность энергии исходя из того факта, что длина связи в графите равна 145.6 пм, а межслоевое расстояние равно 335.4 пм.
 - n-Октан (C_8H_{18}) как модель бензина. Его плотность равна 0.70 г/см^3 .
 - Метанол, использование которого вместо водорода было предложено в 1994 Нобелевским лауреатом György Oláh. Плотность метанола равна 0.79 г/см^3 .
 - Ni-MH аккумуляторные батареи с емкостью 1900 мАч и напряжением 1.3 В, имеющие форму цилиндра (диаметр 14.1 мм, высота 47.3 мм, масса 26.58 г).
 - Вода как источник водорода в воображаемом реакторе, в котором происходит превращение ^1H в ^4He . Относительные атомные массы равны: $A_r(^1\text{H}) = 1.00782$, $A_r(^4\text{He}) = 4.00260$

Водород можно также сохранять в виде жидкости при очень низкой температуре. Плотность жидкого водорода при температуре кипения ($-253 \text{ }^\circ\text{C}$) равна 0.071 г/см^3 .

- g) Оцените объемную и массовую плотность энергии для жидкого водорода.
- h) В чем заключаются преимущества использования жидкого метанола вместо водорода в будущем?

Метанол можно также использовать в топливных элементах. Суммарная реакция, протекающая в топливном элементе имеет вид:



- i) Запишите катодную и анодную полуреакции.
- j) Рассчитайте максимальное напряжение, которое может дать топливный элемент, работающий на метаноле, при $25 \text{ }^\circ\text{C}$.
- k) Топливные элементы на метаноле лучше работают при $120 \text{ }^\circ\text{C}$. При этой температуре потенциал топливной ячейки равен реально 1.214 В . Рассчитайте величину максимального напряжения для этих условий и сравните ваши расчеты с приведенной величиной.

Термодинамические данные при 298 К :

$\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	$\Delta_f H^\circ = -286 \text{ кДж/моль}$	$\text{O}_2(\text{г})$	$S^\circ = 205 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	$\Delta_f H^\circ = -242 \text{ кДж/моль}$	$\text{CO}_2(\text{г})$	$\Delta_f G^\circ = -394.4 \text{ кДж/моль}$
$\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	$S^\circ = 70 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$	$\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{ж})$	$\Delta_f G^\circ = 6.4 \text{ кДж/моль}$
$\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	$S^\circ = 189 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{ж})$	$\Delta_f G^\circ = -166.3 \text{ кДж/моль}$
$\text{H}_2(\text{г})$	$S^\circ = 131 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$		

Задача 23

Большинство простых веществ реагируют с кислородом с образованием оксидов, в которых атом кислорода имеет степень окисления -2 . На первый взгляд кажется удивительным противоречием, что некоторые щелочные металлы, сильнейшие восстановители, сгорают на воздухе с образованием пероксидов и супероксидов, являющихся очень сильными окислителями. Почему кислород восстанавливается только частично? Чтобы найти ответ на этот во-

прос, мы должны начать с некоторых основных свойств простых веществ и элементов.

Щелочной металл	Li	Na	K
$\Delta_{\text{vap}}H$	148 кДж/моль	99 кДж/моль	79 кДж/моль
Энергия ионизации	520 кДж/моль	496 кДж/моль	419 кДж/моль
Ионный радиус M^+	76 пм	102 пм	138 пм

- а) Объясните характер изменения энергии ионизации щелочных металлов по группе.

Анион кислорода	O^{2-}	O_2^{2-}	O_2^-
$\Delta_f H$	904 кДж/моль	553 кДж/моль	-43 кДж/моль
Ионный радиус	140 пм	173 пм	158 пм

- б) Энтальпия образования свободных ионов резко возрастает в ряду супероксид \rightarrow пероксид \rightarrow оксид. Почему?

Известно, что для превращения атомов в изолированные ионы требуется энергия. Сколько энергии выделится при соединении изолированных ионов с образованием ионного кристалла? Энергия решетки ионного кристалла может быть рассчитана с помощью уравнения Капустинского. How much energy is released when these ions combine to form ionic crystals? The lattice energy of an ionic solid can be estimated by the Kapustinskii equation. In its simplest form,

$$\Delta U(\text{решетки}) = -107000 \frac{\nu |z_+| |z_-|}{r_+ + r_-}$$

где ν – общее число ионов в эмпирической формуле, z_+ и z_- – заряды индивидуальных ионов, r_+ и r_- – ионные радиусы в пм. Результирующая энергия получается в кДж/моль.

- с) Рассчитайте молярную энергию решетки оксидов, пероксидов и супероксидов трех первых щелочных металлов

Рассчитайте количество энергии, которая выделится в каждой из 9 возможных реакций между металлом и кислородом, с образованием оксида, пероксида или супероксида щелочного металла. Во всех случаях считайте, что 2 моль твердого щелочного металла реагирует с кислородом с образованием единственного продукта реакции.

Этот упрощенный расчет не предполагает получение точных оценок энергии образования. Однако полученные результаты корректно отражают основные факторы, которые влияют на протекание этих реакций даже без учета изменений энтропии. Если ваши вычисления не содержат ошибок, то полученные результаты должны согласовываться с экспериментальными данными.

- д) Какой продукт является преимущественным в реакции каждого щелочного металла с избытком кислорода?
- е) Используя полученные результаты постарайтесь объяснить с позиций основных свойств щелочных металлов, почему состав основных продуктов реакции металла с кислородом изменяется при движении по группе IA сверху вниз. Какого продукта следует ожидать в реакции Rb и Cs с кислородом?

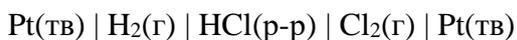
- f) Означает ли это, что пероксиды и супероксиды, являющиеся сильными окислителями, не могут быть восстановлены одним из сильнейших восстановителей, каковым является металлический калий?

Давайте обратимся к остальной части периодической таблицы. Большинство других элементов, образующих ионные оксиды, имеют многозарядные катионы относительно малых размеров – свойство, которое очень сильно влияет на энергию решетки.

- g) Щелочные металлы не имеют этого свойства. Почему?
- h) Рассмотрим металл, который образует катион M^{2+} с радиусом 100 пм (катионы большинства металлов имеют меньший радиус). Сравните энергию решетки для его оксида и пероксида. Какой продукт вы ожидаете в реакции этого металла с кислородом??
- i) Только один из нерадиоактивных металлов группы ПА образует пероксид при горении на воздухе при атмосферном давлении. Какой? Оцените минимальный размер его катиона на основании нашей модели.
- j) В заключение, вы можете видеть, что очень сильные восстановительные свойства щелочных металлов и тот факт, что некоторые из них не полностью восстанавливают кислород при сгорании на воздухе, имеют общие причины. Какие?

Задача 24

Рассмотри три гальванических элемента:



- a) Запишите уравнения реакций, протекающих в этих гальванических элементах.
- b) Оцените величину эдс элементов при 25 °С на основании термодимических данных.
- c) Запишите уравнения катодной и анодной полуреакций в гальванических элементах, если измеренная величина эдс равна разности стандартных электродных потенциалов полуреакций, протекающих в элементе.
- d) Рассчитайте величину константы равновесия для реакции, протекающей в элементах.
- e) Как изменяется величина эдс с изменением температуры?

Давайте введем параметр «термической эффективности», равный теоретическому максимуму отношения изменения электрической работы к изменению энтальпии в ячейке.

- f) Чему равно значение этого параметра для указанных элементов? Какие выводы мы можем сделать из этих величин?

Термодимические данные при 25 °С:

	$\Delta_f H^\circ$ кДж/моль ⁻¹	S° /Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
Cl ₂ (г)	0.0	223.1
H ₂ (г)	0.0	130.7
HCl(р-р)	-167.2	56.5

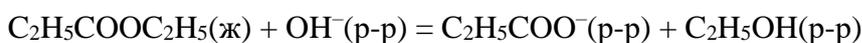
$K_2SO_4(p-p)$	-1414.0	225.1
$KCl(p-p)$	-419.5	159.0
$Pb(тв)$	0.0	26.4
$PbCl_2(тв)$	-359.4	136.0
$PbSO_4(тв)$	-920.0	148.5

Задача 25

Вы возглавляете межзвездную экспедицию к далекой планете, населенной инопланетянами. являетесь. К сожалению, прибытие вашего корабля инициировало реакцию разложения атмосферы планеты. Скорость этого процесса подчиняется уравнению первого порядка и имеет период полуреакции, равный 13 часам. Все должны покинуть планету до того момента, когда останется 13 % исходного состава атмосферы.

а) Какой промежуток времени имеется до того момента, когда надо покинуть планету?

Этил-пропионат гидролизуеться в водном растворе щелочи:



Данные по начальным скоростям при разных концентрациях приведены в таблице:

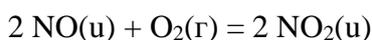
$[C_2H_5COOC_2H_5]$	$[OH^-]$	Начальная скорость (ммоль $дм^{-3} с^{-1}$)
0.045	0.300	1.09
0.090	0.300	2.15
0.090	0.150	1.11

б) Определите частные порядки реакции по каждому реагенту, ее кинетическое уравнение и константу скорости.

Начальная скорость указанной выше реакции удваивается, если поднять температуру с 25 °С до 42 °С, при тех же начальных концентрациях.

в) Чему равна энергия активации?

Реакция



подчиняется следующему кинетическому уравнению:

$$r = k [NO]^2 [O_2]$$

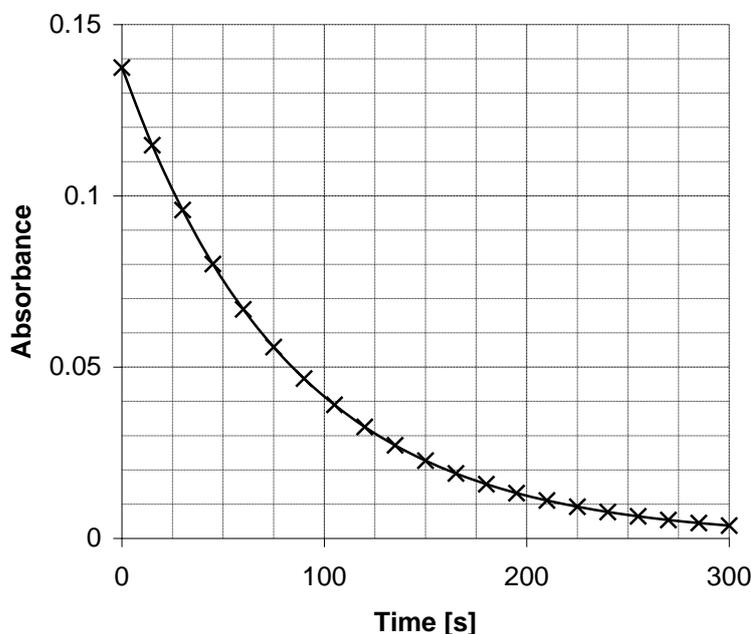
д) Объясните, как изменится скорость реакции, если произойдут следующие изменения концентрации:

- i. $[O_2]$ увеличится в 4 раза
- ii. $[NO]$ увеличится в 4 раза
- iii. $[NO]$ уменьшится в 2 раза
- iv. $[O_2]$ уменьшится в 2 раза, а $[NO]$ увеличится в 4 раза
- v. $[NO]$ уменьшится в 2 раза, а $[O_2]$ увеличится в 4 раза.

Начальная скорость рассматриваемой выше реакции остается постоянной, если повысить температуру с 460 °С до 600 °С при одновременном уменьшении начальных концентраций в два раза.

е) Чему равна энергия активации этой реакции?

Снижение концентрации веществ, подчиняющееся кинетике 1-го порядка, было исследовано спектрофотометрически. В кювету спектрофотометра, имеющего длину оптического пути 0,99 см, поместили раствор с начальной концентрацией 0.015 моль/дм³ и записали изменение оптической плотности с течением времени на длине волны, на которой поглощает только это вещество



f) Из графика:

- i. Оцените молярный коэффициент поглощения вещества.
- ii. оцените начальную скорость и константу скорости.
- iii. Оцените время полуреакции из величины константы скорости.
- iv. Обсудите, согласуется ли полученная вами величина времени полуреакции с данными графика.
- v. Рассчитайте время, необходимое для превращения 99 % и 99.99 % исходного вещества в продукт.

Задача 26

Озон, находящийся в верхних слоях атмосферы (стратосфере) защищает нас от вредного УФ-излучения, идущего от Солнца. С другой стороны, озон в нижних слоях атмосферы (тропосфере) наносит вред дыхательной системе человека, а также повреждает растительность, поскольку он является сильным окислителем.

Образование озона в городских условиях происходит в основном в результате следующего двухстадийного процесса:



Первая стадия является фотолизом NO_2 , который является общим загрязнителем атмосферы в городах. (Примечание: k_1 учитывает величину средней интенсивности солнечного излучения в солнечный день). Вторая стадия является реакцией атомарного кислорода с молекулярным кислородом атмосферы. В условиях протекания реакция (2) на порядки быстрее, чем реакция (1).

Предположим, что небольшое количество NO_2 (молярная доля равна 10^{-7}) добавлено к возду-

ху и что протекают только реакции (1) и (2).

а) Какие частицы присутствуют в квазистационарном состоянии. Запишите алгебраическое уравнение для расчета их концентраций после начального (так называемого индукционного) периода.

б) Запишите дифференциальные и интегральные уравнения образования озона.

Константа скорости реакции (1) равна 0.0070 с^{-1} . Начальная концентрация NO_2 равна $2.5 \cdot 10^{12}$ молекул см^{-3} .

в) Чему равна концентрация озона через 1 минуту?

г) Чему равно время полупревращения NO_2 ?

д) Какое влияние оказывает температура на скорость образования озона? Почему?

Озон не только преимущественно образуется, но и удаляется из атмосферы благодаря его реакции с NO :



Допустим, что реакции (1-3), и концентрации O_3 , NO и NO_2 находятся в состоянии равновесия.

$$k_3 = 1.8 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \text{ молекул}^{-1} \text{ с}^{-1}$$

е) Чему равно отношение $[\text{NO}]/[\text{NO}_2]$, если концентрация озона равна $9 \cdot 10^{11}$ молекул см^{-3} ?

ж) Приняв равновесную концентрацию озона такой же, рассчитайте, как изменится отношение $[\text{NO}]/[\text{NO}_2]$, если увеличить температуру $10 \text{ }^\circ\text{C}$ и $25 \text{ }^\circ\text{C}$? Энергия активации реакции (3) равна 10.8 кДж/моль .

Задача 27

При взаимодействии ацетона с бромом образуется бромацетон.

а) Приведите уравнение этой реакции, приняв, что ацетон в избытке.

Было проведено несколько экспериментов по изучению кинетики этой реакции при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ в водном растворе. Измерялась концентрация брома спектрофотометрическим методом. Следующая кинетическая кривая была получена при следующих начальных концентрациях: $[\text{Br}_2]_0 = 0.520 \text{ ммоль/дм}^3$, $[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_0 = 0.300 \text{ моль/дм}^3$ и $[\text{HClO}_4]_0 = 0.050 \text{ моль/дм}^3$.

t (мин)	0	2	4	6	8	10	12	14
$[\text{Br}_2]$ (микромоль/ дм^3)	520	471	415	377	322	269	223	173

t (мин)	16	18	20	22	24	26	28	30
$[\text{Br}_2]$ (микромоль/ дм^3)	124	69	20	0	0	0	0	0

б) Что является лимитирующим реагентом в этом эксперименте?

в) Чему равен порядок реакции по лимитирующему реагенту?

Время, при котором наблюдается характерная точка разрыва на кинетической кривой, называется временем реакции. В таблице представлены данные по времени реакции в водном

растворе при 25 °С для нескольких экспериментов (' – означает минуту, " – означает секунды):

$\frac{[\text{Br}_2]_0}{\text{mmol/dm}^3}$	$\frac{[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_0}{\text{mmol/dm}^3}$	$\frac{[\text{HClO}_4]_0}{\text{mmol/dm}^3}$	время реакции
0.151	300	50	5'56"
0.138	300	100	2'44"
0.395	300	100	7'32"
0.520	100	100	30'37"
0.520	200	100	15'13"
0.520	500	100	6'09"
0.520	300	200	4'55"
0.520	300	400	2'28"

- d) Определите порядок реакции по каждому компоненту.
 e) Запишите кинетическое уравнение реакции.
 f) Чему равна величина и размерность константы скорости этой реакции?

Электрохимический метод позволяет определять гораздо меньшие концентрации Br_2 . В таблице представлена кинетическая кривая для которой начальные концентрации были равны: $[\text{Br}_2]_0 = 1.80$ микромоль/ дм^3 , $[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_0 = 1.30$ ммоль/ дм^3 и $[\text{HClO}_4]_0 = 0.100$ моль/ дм^3 :

t (с)	0	10	20	30	40	50	60	70
$[\text{Br}_2]$ (микромоль/ дм^3)	1.80	1.57	1.39	1.27	1.06	0.97	0.82	0.73

t (с)	80	90	100	110	120	130	140	150
$[\text{Br}_2]$ (микромоль/ дм^3)	0.66	0.58	0.49	0.45	0.39	0.34	0.30	0.26

- g) Что является лимитирующим реагентом в этом эксперименте?
 h) Чему равен порядок реакции по лимитирующему реагенту?

Время полупревращения лимитирующего реагента было определено в нескольких экспериментах. Оно не зависит от его концентрации:

$[\text{Br}_2]_0$ (микромоль/ дм^3)	$[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_0$ (ммоль/ дм^3)	$[\text{HClO}_4]_0$ (моль/ дм^3)	$t_{1/2}$ (с)
1.20	3.0	0.100	24
1.50	3.0	0.100	23
1.50	1.0	0.100	71
1.50	0.4	0.100	177
1.50	3.0	0.030	23
1.50	3.0	0.400	24

- i) Определите порядок реакции по каждому реагенту.
 j) Приведите кинетическое уравнение этого процесса.
 k) Чему равна величина и размерность константы скорости?
 l) Предложите постадийный механизм для объяснения наблюдаемых в эксперименте за-

висимостей.

Задача 28

Диоксид хлора является уникальной молекулой, поскольку содержит неспаренный электрон.

- a) Изобразите Льюисовскую формулу диоксида хлора.
- b) Назовите по крайней мере еще два стабильных вещества, не содержащих атомов металлов, в молекулах которых содержится нечетное число электронов.

Диоксид хлора широко используется для очистки воды. В одном из исследований была исследована реакция диоксида хлора с иодом в водном растворе. Свет значительно ускоряет этот процесс. Хлорид- и иодат-ионы были обнаружены в конечном растворе.

- c) Запишите уравнение этой реакции.

Экспериментально установлено, что молярное соотношение диоксида хлора и иода на практике составляет 2.3.

- d) Какие побочные реакции могут привести к такому изменению по сравнению с ожидаемой стехиометрией?
- e) Предложите метод для обнаружения побочных реакций.

Количественные измерения фотохимической реакции были проведены с использованием галогеновой лампы с очень высокой интенсивностью света. Между лампой и реактором размещался интерференционный фильтр, который отсекал весь свет кроме полосы 455–465 нм. Эта полоса достаточно узка и ее можно рассматривать как монохроматический свет с длиной волны 460 нм. При 460 нм молярный коэффициент поглощения иода равен $\varepsilon = 740 \text{ дм}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$, тогда как у диоксида хлора при этой длине волны он пренебрежимо мал. Фотореактор объемом 25.00 см^3 , имеющий длину оптического пути, равную 5.00 см, был использован в эксперименте. Реакция изучалась в водном растворе при начальных концентрациях $[\text{I}_2]_0 = 5.1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ и $[\text{ClO}_2]_0 = 4.0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$. Контрольный опыт был проведен без указанных реагентов. Если раствор содержит диоксид хлора и не содержит иод, никаких изменений не наблюдается.

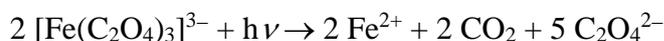
- f) Подтверждает ли это, что диоксид хлора не подвергается фоторазложению?

Если в растворе содержится иод и не содержится диоксида хлора, то наблюдается очень медленное снижение концентрации иода, но оно на несколько порядков величины меньше, чем в присутствии диоксида хлора. В далее описанных экспериментах раствор содержал оба вещества. В каждом эксперименте начальная скорость убыли диоксида хлора (v_0) была определена. Первый опыт был проведен с использованием описанных установок. В последующих опытах серый фильтр был помещен в пучок света перед фотореактором. Поглощение серого фильтра было измерено в независимом эксперименте. В конечном опыте в световой пучок была помещена стальная пластинка, абсолютно не пропускающая свет. Начальные скорости были определены во всех этих опытах:

	без фильтра	фильтр 1 $A_{460} = 0.125$	фильтр 2 $A_{460} = 0.316$	фильтр 3 $A_{460} = 0.582$	стальная пластинка
v_0 (нмоль $\text{дм}^{-3} \text{ с}^{-1}$)	2.51	1.97	1.40	0.93	0.37

- g) Почему скорость не уменьшается до 0 в опыте со стальной пластинкой?

Интенсивность света была определена ферриоксалатным актинометром. Раствор $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ с концентрацией 0.00600 моль/дм³ был приготовлен в 0.05 моль/дм³ H_2SO_4 . Аликвота 25.00 см³ этого раствора была помещена в фотореактор. Предварительно измеренное поглощение этого раствора составило 1.41 на 460 нм в кварцевой кювете с длиной оптического пути 1.000 см. Раствор в фотореакторе освещался в течение 30.00 минут. При этом протекала следующая реакция:



Квантовый выход образования железа(II) равен 1.12 .

После облучения аликвота раствора из фотореактора объемом 1.000 см³ была помещена в мерную колбу объемом 5.000 см³, в которую затем добавили до метки раствор, содержащий 0.0100 моль/дм³ 1,10-фенантролина и 0.50 моль/дм³ ацетатного (1:1) буфера. Поглощение полученного раствора при 510 нм в 1.000 -см кювете равно 0.3823 . Молярный коэффициент поглощения комплекса $Fe(phen)_3^{2+}$ равен $\epsilon = 1.10 \cdot 10^4$ дм³ моль⁻¹ см⁻¹ при 510 нм. Другие вещества не поглощают свет в этом растворе на этой длине волны.

- h) Чему равна концентрация комплекса железа(II) в кювете?
- i) Какое количество железа(II) образовалось при облучении?
- j) Чему равна интенсивность света при 460 нм в фотон/с, а также в единицах мощности?
- к) Определите квантовый выход процесса расщепления реагентов в реакции диоксида хлора и иодом.

Задача 29

В таблице приведены некоторые данные кДж/моль:

	Энергия 1-го возбуждения (E_{ex})	1-ый ионизационный потенциал (E_I)	2-ой ионизационный потенциал (E_{II})	Сродство к электрону (E_A)
Na	51.1	496	4564	53.1
Hu*	100.0	200	500	250.0
Cl	29.0	1251	1148	348.0
NaCl		860		70.1

*гипотетический атом

Энергия взаимодействия двух точечных зарядов (q_1 и q_2) находящихся на расстоянии R равна

$$E = -\frac{kq_1q_2}{R}$$

где $k = 8.99 \cdot 10^9$ м/Ф. Заряд электрона (e) равен $1.602 \cdot 10^{-19}$ Кл.

- a) Атомы Na и Cl сближаются друг к другу в газовой фазе. Рассчитайте минимальное расстояние, на котором они еще не вступают в реакцию.
- b) Будет ли это расстояние меньше или больше по сравнению с найденным вами, если атом Na будет находиться в первом возбужденном состоянии? Приведите ваши расчеты.

Для всех химических элементов сродство к электрону лежит в пределах 4.6 – 348 кДж/моль, а

энергии ионизации изменяются в пределах 375–2374 кДж/моль.

- c) Может ли существовать двухатомная молекула, способная диссоциировать в основном состоянии на два иона. Приведите ваши расчеты.
- d) Нейтральный атом Ni и ион Ni^+ сближаются в газовой фазе. Будут ли они вступать во взаимодействие? Подтвердите это расчетами.