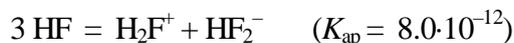


**Аналитическая химия.****Упрощенный вариант тренировочной задачи к МХО-2008 (Будапешт)**

1. Автопротолиз жидкого фтороводорода описывается следующим равновесием:



Рассчитайте, какая доля фтора присутствует в жидком HF в виде катиона. Других частиц, кроме указанных, в системе не образуется. Плотность HF равна 1.002 г/мл.

2. В водном растворе HF ведет себя как кислота средней силы:



Рассчитайте аналитическую концентрацию HF в растворе, имеющем pH 2.00.

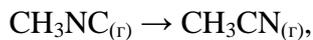
3. Два химика решили определить константу кислотности HF ( $K_1$ ), используя один и тот же раствор известной концентрации. Они измерили pH раствора и рассчитали значение  $K_1$ , причем один из них учитывал равновесие (2), а другой нет. Тем не менее, оба получили одно и то же значение  $K_1$ . Какова была концентрация HF?

4. Рассчитайте константу равновесия:  $2 \text{HF} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HF}_2^-$ .

## Кинетика изомеризации

(автор – А.С. Белов)

Реакция изомеризации метилизоцианида, хотя и записывается просто:



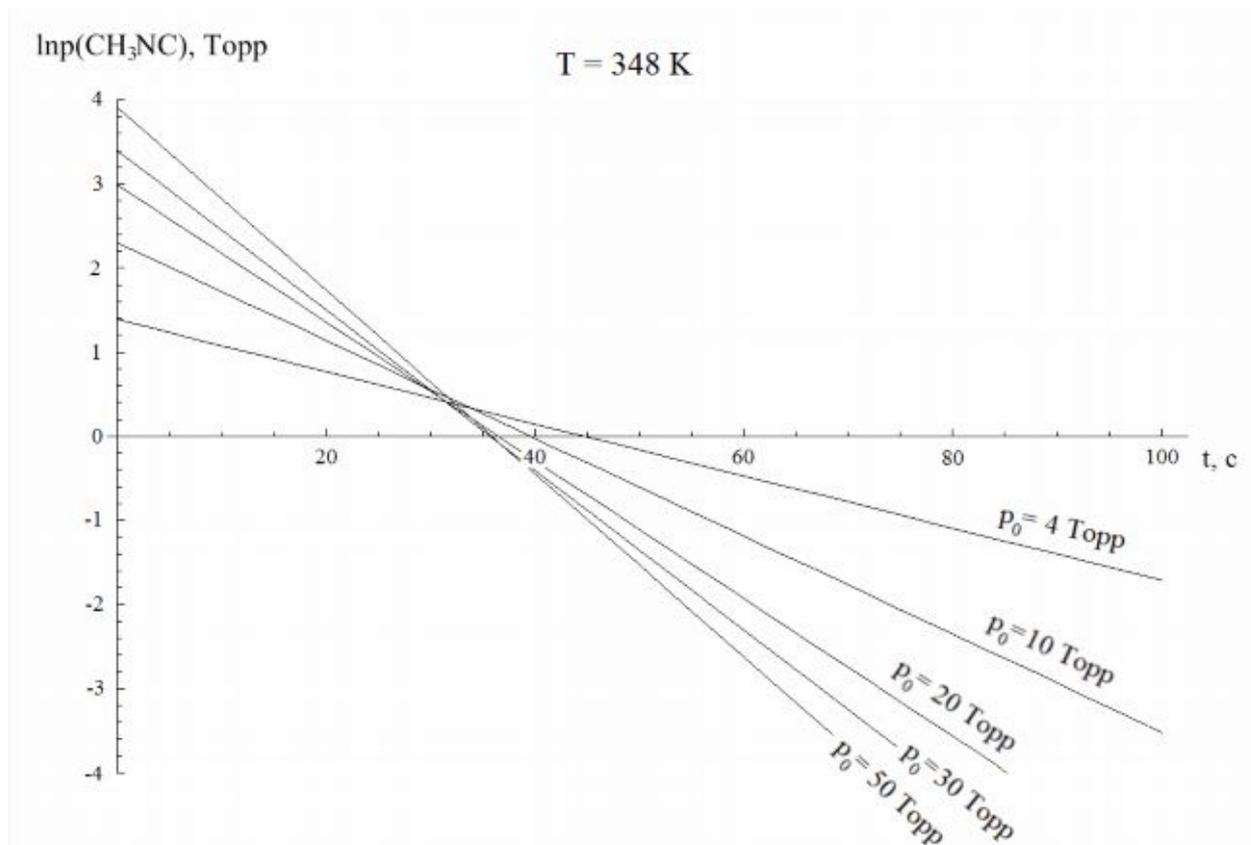
является многостадийным процессом. Реакция протекает с выделением большого количества тепла (23.7 ккал/моль) и иногда сопровождается взрывом.

1. Нарисуйте льюисовские структуры  $\text{CH}_3\text{NC}$  и  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

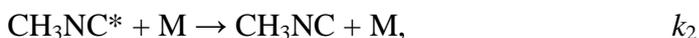
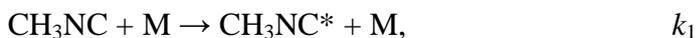
Формально кинетика изомеризации при термической активации соответствует реакции первого порядка

$$r = k_{\text{eff}} p(\text{CH}_3\text{NC}),$$

однако эффективная константа скорости зависит от начального давления метилизоцианида (см. график).



2. Считая применимой схему Линдемана:

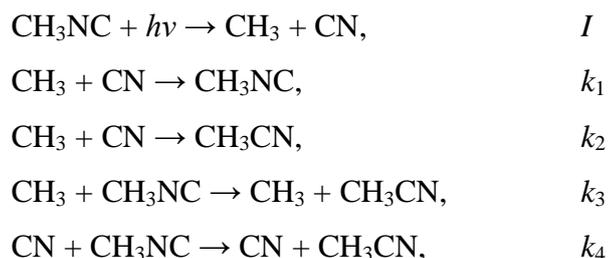


где  $\text{CH}_3\text{NC}^*$  – колебательно-возбужденная молекула изоцианида,  $\text{M}$  – любая молекула, рассчитайте, используя данные с графика, значение максимально возможной эффективной константы скорости при 348 К.

3. Возбуждение какого колебания в молекуле изоцианида приводит к его превращению в ацетонитрил? В качестве ответа укажите параметр (длину связи, угол или двугранный угол), изменяющийся при данном колебании.

Помимо термической активации данной реакции, возможна также и активация излучением. В этих условиях образуются заметные количества метана, циановодорода, пропионитрила и других веществ, что указывает на радикальный характер реакции.

4. Используя квазистационарное приближение, выразите скорость образования продукта реакции через интенсивность освещения  $I$  и давление метилизоцианида, основываясь на следующем механизме:



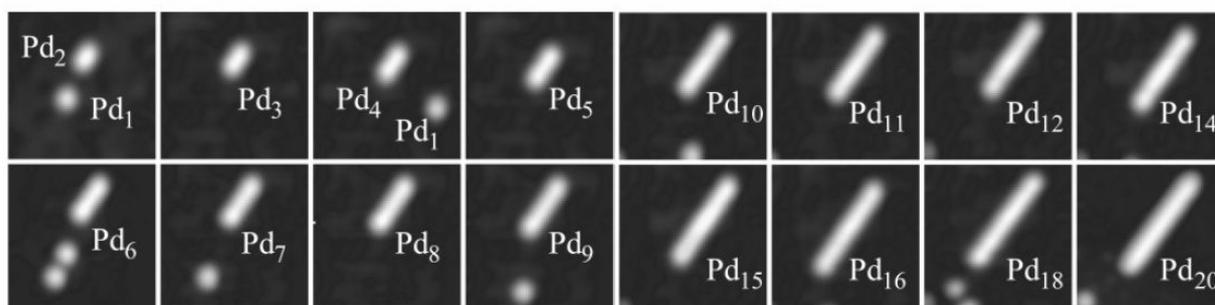
Интересно, что превращение метилизоцианида в ацетонитрил при давлении реагента выше некоторого порогового значения происходит практически полностью (причем взрывообразно) даже при очень малой интенсивности излучения. Ответственной за данное явление была признана одна из элементарных стадий, что было подтверждено при изучении кинетики изомеризации  $\text{CH}_3\text{NC}$  в присутствии вещества  $\text{X}$ , превращающегося в данных условиях в ацетон и ряд других продуктов.

5. Напишите структурную формулу вещества  $\text{X}$ .

## Частица в палладиевом ящике

Автор – А.С. Белов

В 2005-м году Найлиус, Воллис и Хо провели серию любопытных экспериментов. При помощи зонда сканирующего туннельного микроскопа исследователи выстраивали цепочку из атомов палладия на поверхности никель-алюминиевого сплава. На рисунке ниже показаны полученные ими фигуры (размер показанной области – 75x75 ангстрем).

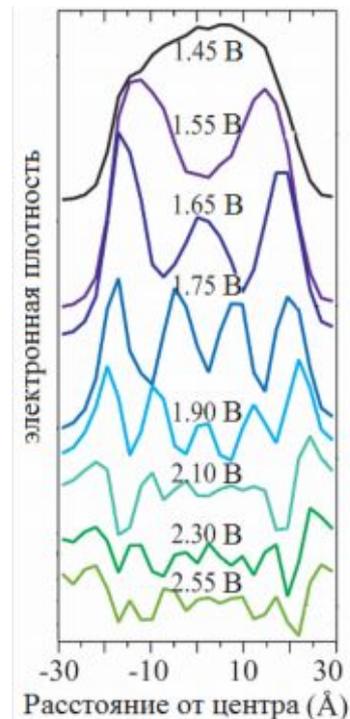


Особое внимание ученые уделили самой длинной цепочке – Pd<sub>20</sub>.

При пропускании через Pd<sub>20</sub> электрического тока (электродами служили зонд микроскопа и Ni-Al подложка) оказалось, что сила тока меняется при перемещении зонда вдоль цепи и, к тому же, нелинейно зависит от приложенного напряжения: при определенных значениях напряжения ток возрастает скачкообразно. Напряжения, при которых наблюдаются эти скачки, соответствуют электронным уровням энергии в палладиевой цепочке. Зависимость напряжения, при котором происходит скачок, от номера скачка, удовлетворительно описывается следующей формулой:

$$U_n(B) = 1.47 + 0.017n^2, \quad n = 1, 2, 3...$$

При напряжениях, соответствующих скачкам, исследователи построили карту распределения электронной плотности вдоль цепи (см. рисунок; отдельные графики смещены по вертикали для ясности). Оказалось, что это распределение хорошо согласуется с моделью «частица в ящике».



1. Определите размер палладиевого ящика в нанометрах.

Из-за того, что электрон в палладиевой цепочке испытывает влияние атомных ядер и других электронов, его нельзя считать полностью свободным. Тем не менее, влияние других частиц на электрон можно учесть, если приписать ему т.н. эффективную массу, связанную как с собственной массой частицы, так и с сопротивлением, которое ему приходится преодолевать при движении. Эта масса больше реальной, если силы притяжения электрона к ядрам преобладают над силами отталкивания от других электронов, и меньше – в противном случае.

2. Рассчитайте эффективную массу электрона в цепочке Pd<sub>20</sub>. Выразите ответ в единицах, равных массе электрона.
3. Определите, при каких  $n$  переход из основного в  $n$ -ое возбужденное состояние цепочки Pd<sub>20</sub> будет происходить при поглощении видимого света (с длиной волны 400-800 нм).
4. Атомы палладия в описанном эксперименте наносились на поверхность 110 сплава NiAl, относящегося к структурному типу CsCl. Оцените длину ребра элементарной ячейки данного сплава, приняв во внимание, что атомы палладия занимают межатомные углубления на его поверхности.

*Справочная информация:*

- масса электрона:  $m = 9.109 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$

- постоянная Планка:  $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$

- заряд электрона:  $e = -1.602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$

- скорость света:  $c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ м/с}$

- уровни энергии частицы массой  $m$  в ящике длины  $d$ :  $E_n = \frac{h^2 n^2}{8md^2}$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots$

- соотношение между частотой и энергией фотона:  $E = h\nu$

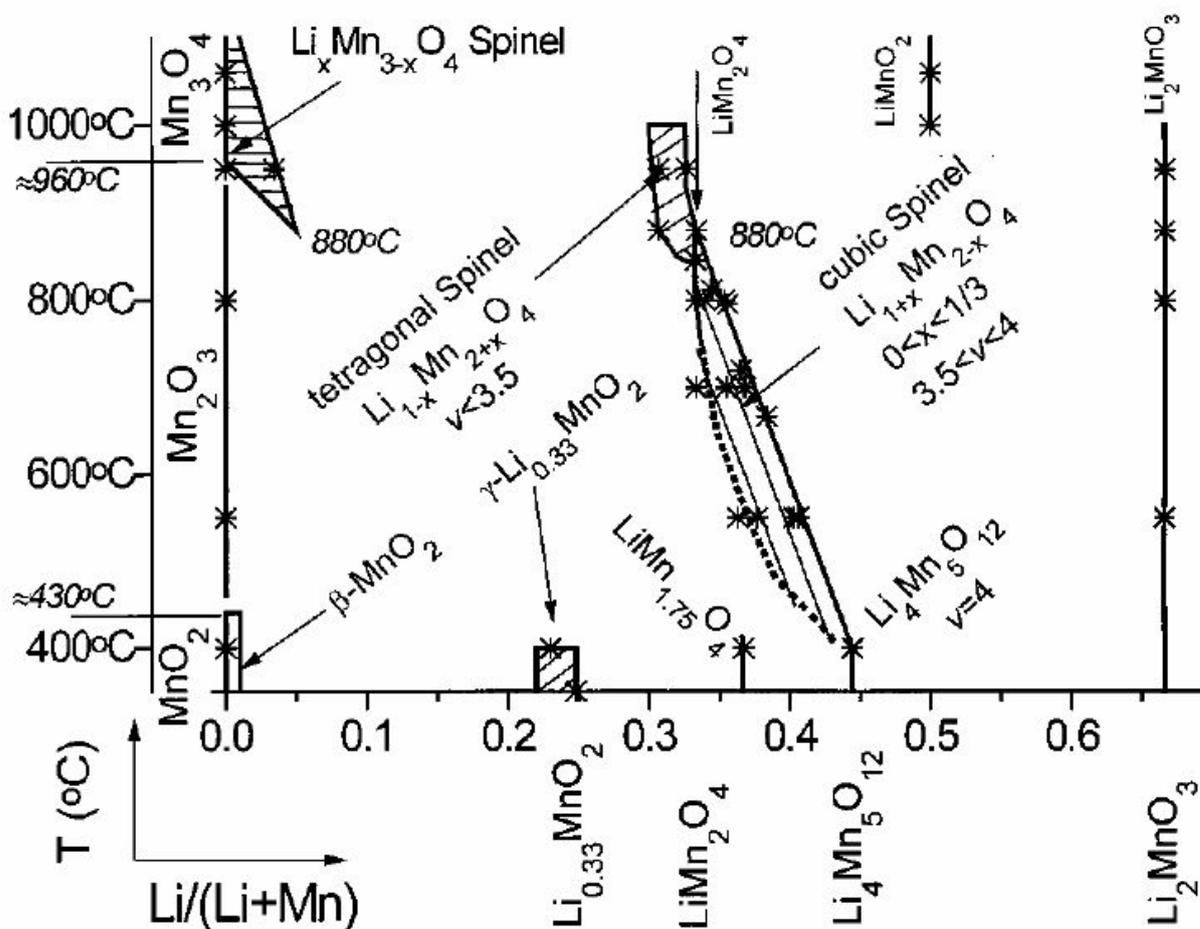


## Шпинель

Автор – А.С. Белов

Минерал шпинель представляет собой кристаллическое вещество состава  $MgAl_2O_4$ . Множество двойных оксидов металлов состава  $A^{II}B^{III}_2O_4$  имеют аналогичную структуру, поэтому все они выделены в отдельный структурный класс и называются шпинелями. Структуру шпинели можно представить как кубическую плотную шаровую упаковку ионов  $O^{2-}$ , в пустотах которой находятся ионы металлов  $A^{2+}$  и  $B^{3+}$ , причем на одну формульную единицу приходится восемь тетраэдрических пустот и четыре октаэдрические (однако занятыми катионами могут быть лишь одна и две, соответственно). Помимо классических шпинелей, существуют и другие твердые соединения, устроенные в соответствии с тем же структурным принципом, однако имеющие дефицит катионов, и/или содержащие ионы металлов  $M^+$  и  $M^{4+}$ .

На рисунке приведена фазовая диаграмма Mn-Li-O на воздухе, то есть при давлении кислорода 0.21 атм.



1. Каков качественный фазовый состав (при давлении кислорода 0.21 атм) твердого вещества с брутто-формулой

а.  $\text{Li}_{0.01}\text{Mn}_{2.99}\text{O}_4$  при 1000 °С

б.  $\text{Li}_{0.01}\text{Mn}_{2.99}\text{O}_4$  при 800 °С

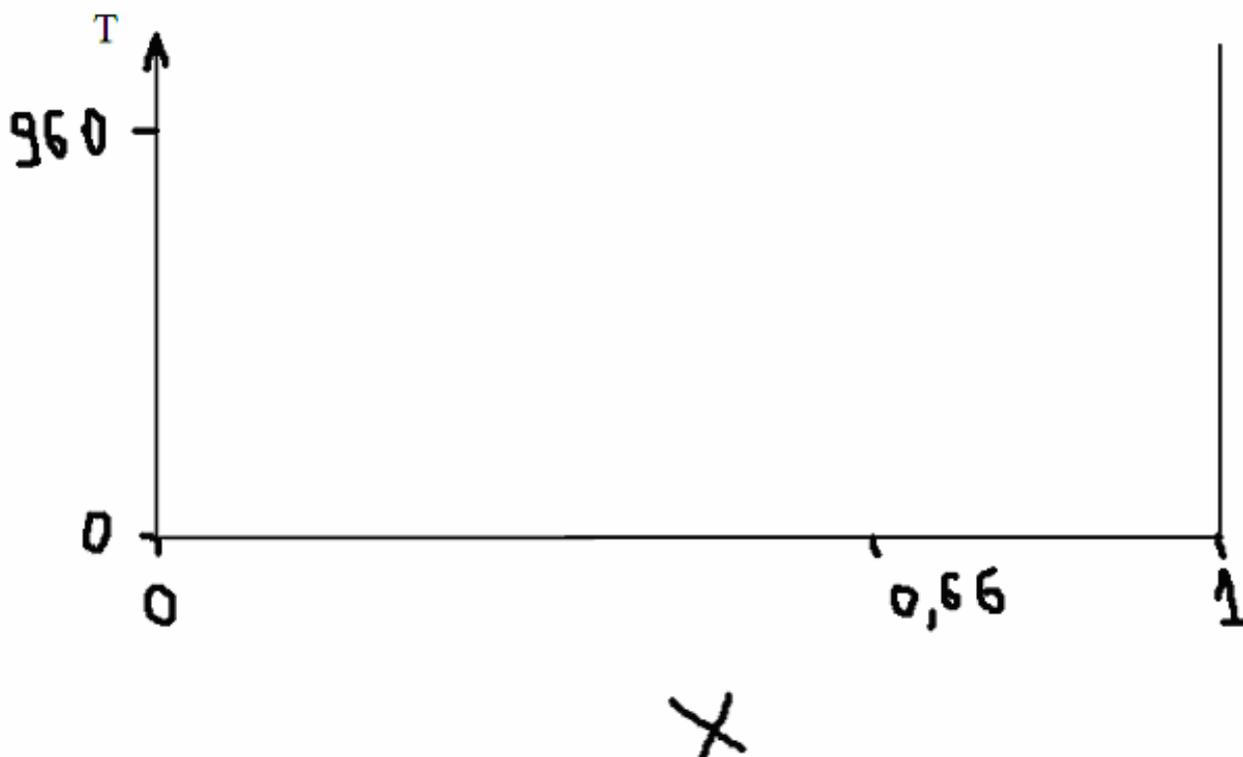
в.  $\text{Li}_{0.33}\text{MnO}_2$  при 800 °С

г.  $\text{Li}_{0.9}\text{MnO}_2$  при 1050 °С ?

2. Дорисуйте, насколько возможно, диаграмму Mn-O. Не забудьте указать известные значения на осях координат и фазы, соответствующие областям диаграммы.

$p = 0.21 \text{ атм}$

$\text{Mn}_{1-x}\text{O}_x$



3. Какие из приведенных ниже методов исследования годятся для определения, в каких пустотах, октаэдрических или тетраэдрических, находятся ионы марганца, а в каких – ионы лития?

а. метод ядерного магнитного резонанса

б. метод электронного парамагнитного резонанса

в. термогравиметрия

г. метод ядерного гамма-резонанса

д. электронная микроскопия

4. С позиции теории кристаллического поля определите, какие полости, тетраэдрические или октаэдрические, займут ионы  $Mn^{2+}$  и  $Mn^{3+}$  в шпинели  $Mn_3O_4$ . Является ли стабилизация кристаллическим полем определяющим структуру фактором?

5. Имеет ли соединение  $Li_2MnO_4$  структуру шпинели?