

Аналитическая химия (9 баллов)

Вопрос	1а	1б	1в	2	3а	3б	Всего
Техн. баллы	1,5	1,5	1,5	2	1,5	1	9

1. Перед определением общего содержания железа его обычно полностью переводят в одну из форм, например Fe(III). После окисления всего железа осаждают Fe(OH)₃, затем прокаливают осадок до Fe₂O₃ и взвешивают.

а) Рассчитайте величину pH (с точностью 0.05 pH) в 0,01 М водном растворе FeCl₃. Катион Fe(OH₂)₆³⁺ считайте одноосновной кислотой с конст. кислотности K_a = 6,3·10⁻³.

$$\text{Fe(OH}_2)_6^{3+} \rightarrow \text{Fe(OH}_2)_5(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+ \quad K_a = \frac{[\text{Fe(OH}_2)_5(\text{OH})^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Fe(OH}_2)_6^{3+}]} = 6,3 \cdot 10^{-3}$$

$c(\text{Fe}) = 0,010 \text{ M} = [\text{Fe(OH}_2)_6^{3+}]$ (далее записываем как $[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe(OH}_2)_5(\text{OH})^{2+}]$ (далее записываем как $[\text{Fe(OH)}^{2+}]$);
 $[\text{Fe(OH)}^{2+}] = [\text{H}^+] = x$
 Тогда

$$6,3 \cdot 10^{-3} = \frac{x^2}{0,01 - x} \Rightarrow x = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ M} = [\text{H}^+] \Rightarrow \text{pH} = 2,27$$

Примечание. Формулу $\sqrt{K_a c}$ использовать нельзя, поскольку константа диссоциации акваиона железа высока, и значением x в знаменателе нельзя пренебречь.

б) Какое значение pH (с точностью 0.05 pH) необходимо создать в этом растворе для того, чтобы начал выпадать осадок Fe(OH)₃? Произведение растворимости Fe(OH)₃ равно K_{sp} = 6,3·10⁻³⁸.

б) $K_{sp} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 6,3 \cdot 10^{-38}$;
 $[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe(OH)}^{2+}] = c(\text{Fe}) = 0,010$;

$$K_a = \frac{[\text{Fe(OH)}^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Fe}^{3+}]} \Rightarrow [\text{Fe(OH)}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] \frac{K_a}{[\text{H}^+]} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]\beta, \text{ где } \beta = \frac{K_a}{K_w} = 6,3 \cdot 10^{11}.$$

Из вышеприведенных уравнений получается кубическое уравнение относительно [OH⁻], которое можно решить итеративным методом, как показано ниже.

Пусть $[\text{Fe}^{3+}] = x$, $[\text{OH}^-] = y$, тогда получим:

$$x(1 + \beta y) = c \Rightarrow x = \frac{c}{1 + \beta y}$$

$$K_{sp} = xy^3 \Rightarrow y = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{x}} \Rightarrow \text{pH} = -\log K_w + \log y.$$

Нулевое приближение: $y = 0 \Rightarrow x = \frac{c}{1 + \beta y} = 0,010 \text{ M} \Rightarrow y = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{x}} = 1,85 \cdot 10^{-12} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} =$

2,27; 1-я итерация: $y = 1,85 \cdot 10^{-12} \text{ M} \Rightarrow x = \frac{c}{1 + \beta y} = 0,00462 \text{ M} \Rightarrow y = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{x}} = 2,39 \cdot 10^{-12} \text{ M}$

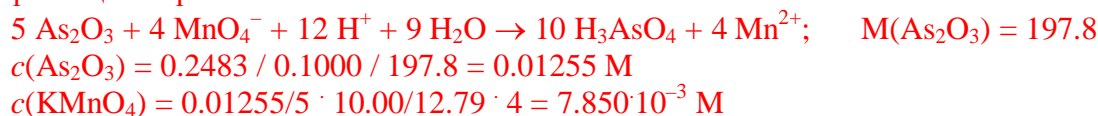
$$\Rightarrow \text{pH} = 2.38; 2\text{-я итерация: } y = 2.39 \cdot 10^{-12} \text{ M} \Rightarrow x = \frac{c}{1 + \beta y} = 0.00399 \text{ M} \Rightarrow y = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{x}} = 2.51 \cdot 10^{-12} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 2.40$$

в) Какое значение pH необходимо создать для полного осаждения Fe(OH)₃ из 0,01 M раствора FeCl₃? Осаждение считайте полным, если в растворе осталось не более 1·10⁻⁶ M Fe.

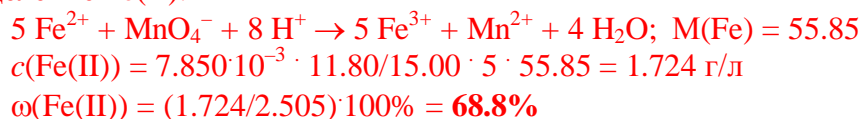
Решается аналогично предыдущему с c(Fe) = 1·10⁻⁶ M. pH = **4.3** (после 4 итераций)

2. Fe(II) в присутствии Fe(III) можно определить титрованием раствором KMnO₄ в кислой среде. Предварительно определяют точную концентрацию раствора KMnO₄, титруя раствор первичного стандарта (чистого вещества известного состава), приготовленный по точной навеске. На титрование 10,00 мл раствора первичного стандарта As₂O₃ (0,2483 г в 100,0 мл) в кислой среде пошло 12,79 мл раствора KMnO₄, а на титрование 15,00 мл раствора железа (2,505 г/л Fe) – 11,80 мл этого раствора. Какова доля (масс. %) Fe(II) по отношению к общему содержанию железа в этом растворе?

Стандартизация перманганата:



Определение Fe(II):



3. В ходе потенциометрического определения железа(II) к раствору, содержащему Fe(II) и Fe(III), добавили тартрат аммония и избыток KCN. Потенциал платинового электрода, погруженного в полученный раствор, оказался равен +0,132 В относительно насыщенного каломельного электрода (потенциал насыщенного каломельного электрода равен +0,241 В).

а) Считая, что в условиях анализа все ионы железа переходят в комплексные ионы Fe(CN)₆ⁿ⁻, рассчитайте долю железа в степени окисления (+2) в анализируемом растворе (по отношению к общему содержанию железа). Стандартный окислительно-восстановительный потенциал пары Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻ равен 0,364 В.

а) Из уравнения Нернста (при 25°C):

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Fe(CN)}_6^{3-}]}{[\text{Fe(CN)}_6^{4-}]}; \quad E = 0.132 + 0.241 = 0.373 \text{ В}; \quad E^\circ = 0.364 \text{ В} \Rightarrow$$

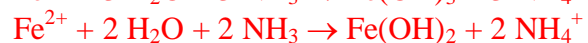
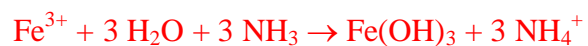
$$\log \frac{[\text{Fe(CN)}_6^{3-}]}{[\text{Fe(CN)}_6^{4-}]} = \frac{E - E^\circ}{0.059} = 0.153 \Rightarrow \frac{[\text{Fe(CN)}_6^{3-}]}{[\text{Fe(CN)}_6^{4-}]} = 1.42;$$

$$\omega(\text{Fe(II)}) = 1 / (1 + 1.42) \cdot 100\% = \mathbf{41.3\%}$$

б) Для предотвращения каких побочных реакций к анализируемому раствору добавляют тартрат? Запишите уравнения таких реакций.

Приводит к образованию тартратных комплексов Fe(III) и Fe(II) и тем самым предотвращает:

- (i) осаждение Fe(OH)₃ и, возможно, Fe(OH)₂ при высоком pH:



- (ii) образование берлинской лазури в ходе комплексообразования с цианидом, пока есть свободное железо:



Биохимия (6 баллов)

Автор – А.К.Гладилин

Вопрос	1	2	3	4	5	Всего
Техн. баллы	7	7	8	5	3	30

Рассмотрим равновесия в системе, содержащей фермент папаин (E), субстрат этиловый эфир N-бензоил-L-аргинаина (S) и активатор профлавин (A). pH-оптимум функционирования папаина равен 6.6.

В первом эксперименте в систему внесли только E и S. В этом случае реакция описывается схемой:



где K_s – константа диссоциации комплекса ES, k_2 – каталитическая константа.

Исходные концентрации сразу же после смешения составили: $[E]_0 = 1.2 \cdot 10^{-6}$ M, $[S]_0 = 2.0 \cdot 10^{-2}$ M. pH довели до значения 3.0, при котором k_2 практически равна нулю. $K_s = 1.33 \cdot 10^{-2}$ M. Примите, что во всем обсуждаемом в задаче интервале pH все константы равновесия не зависят от pH.

1. Определите концентрации всех частиц, присутствующих в системе после установления равновесия, и долю фермента (R_1), связанного в ES. (7 баллов)

$$1.33 \cdot 10^{-2} = \frac{(1.2 \cdot 10^{-6} - x)(2.0 \cdot 10^{-2} - x)}{x}$$

$$x^2 - 3.33012 \cdot 10^{-2}x + 2.4 \cdot 10^{-8} = 0 \quad [ES] = 7.2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$[E] = [E]_0 - [ES] = 1.2 \cdot 10^{-6} - 7.2 \cdot 10^{-7} = 4.8 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$[S] = [S]_0 - [ES] = 2.0 \cdot 10^{-2} - 7.2 \cdot 10^{-7} = 1.999928 \cdot 10^{-2} \approx 2.0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[H^+] = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad [OH^-] = 1.0 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

$$R_1 = 7.2 \cdot 10^{-7} / 1.2 \cdot 10^{-6} \cdot 100\% = 60\%$$

Во втором эксперименте в систему внесли только E и A. В этом случае реакция описывается схемой:



где K_A – константа диссоциации комплекса EA. Исходные концентрации сразу же после смешения составили: $[E]_0 = 1.2 \cdot 10^{-6}$ M, $[A]_0 = 4.9 \cdot 10^{-5}$ M. pH довели до значения 3.0. $K_A = 2.0 \cdot 10^{-4}$ M.

2. Определите концентрации всех частиц, присутствующих в системе после установления равновесия, и долю фермента (R_2), связанного в EA. (7 баллов)

$$2.0 \cdot 10^{-4} = \frac{(1.2 \cdot 10^{-6} - x)(4.9 \cdot 10^{-5} - x)}{x}$$

$$x^2 - 2.502 \cdot 10^{-4}x + 5.88 \cdot 10^{-11} = 0 \quad [EA] = 2.35 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

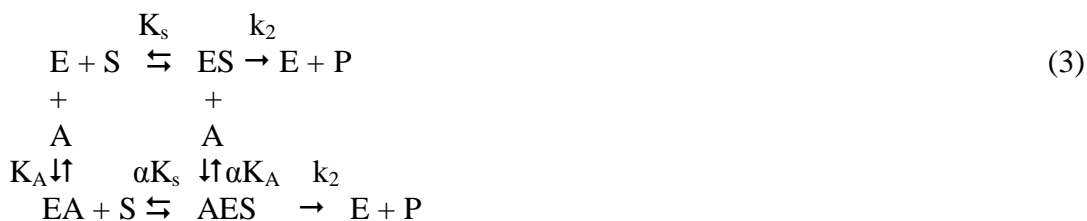
$$[E] = [E]_0 - [EA] = 1.2 \cdot 10^{-6} - 2.35 \cdot 10^{-7} = 9.65 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$[A] = [A]_0 - [EA] = 4.9 \cdot 10^{-5} - 2.35 \cdot 10^{-7} = 4.8765 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[H^+] = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad [OH^-] = 1.0 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

$$R_2 = 2.35 \cdot 10^{-7} / 1.2 \cdot 10^{-6} \cdot 100\% = 19.6\%$$

В третьем эксперименте в систему внесли E, S и A. В этом случае реакция описывается схемой:



Активатор, связываясь с ферментом, облегчает его последующее связывание с субстратом (A часто называют синергетическим активатором). Исходные концентрации E, S и A сразу же после смешения и значения констант диссоциации такие же, как в предыдущих экспериментах; $\alpha = 0,33$. Учтите, что связывание E с S никак не сказывается на связывании E с A (активатор как бы «не чувствует» присутствия S в ES). pH раствора 3.0.

3. Определите концентрацию E в системе после установления всех равновесий. (8 баллов)

Расчеты:

$$\begin{aligned}
 [E]_0 &= [E] + [ES] + [EA] + [AES] \\
 K_s &= [E][S]/[ES] \quad K_A = [E][A]/[EA] \quad \alpha K_s = [EA][S]/[AES] \\
 [E] &= [E]_0 / (1 + [S]/K_s + [A]/K_A + [S][A]/(\alpha K_s K_A)) \\
 [S] &\cong [S]_0 = 2.0 \cdot 10^{-2} \text{ М} \\
 [A] &= 4.8765 \cdot 10^{-5} \text{ М (из п. 2; A «не чувствует» присутствия в системе S)} \\
 [E] &= 3.11 \cdot 10^{-7} \text{ М}
 \end{aligned}$$

4. Определите концентрации всех остальных частиц, присутствующих в системе после установления всех равновесий. (5 баллов)

Расчеты:

$$\begin{aligned}
 [A] &= 4.8765 \cdot 10^{-5} \text{ М (из п. 2)} \\
 [EA] &= [E][A]/K_A = 7.58 \cdot 10^{-8} \text{ М} \\
 [AES] &= [A]_0 - [A] - [EA] = 1.592 \cdot 10^{-7} \text{ М} \\
 [ES] &= [E]_0 - [E] - [EA] - [AES] = 6.54 \cdot 10^{-7} \text{ М} \\
 [H^+] &= 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ М} \quad [OH^-] = 1.0 \cdot 10^{-11} \text{ М}
 \end{aligned}$$

5. Определите долю фермента (R_3), связанного в частицы, являющиеся непосредственными предшественниками продукта ферментативной реакции P. (2 балла)

$$R_3 = ([ES] + [AES])/[E]_0 \cdot 100\% = 2.35 \cdot 10^{-7} / 1.2 \cdot 10^{-6} \cdot 100\% = 67.8\%$$

Химическая кинетика (9 баллов)

Автор – И.О.Глебов

Химическая реакция описывается общим уравнением:



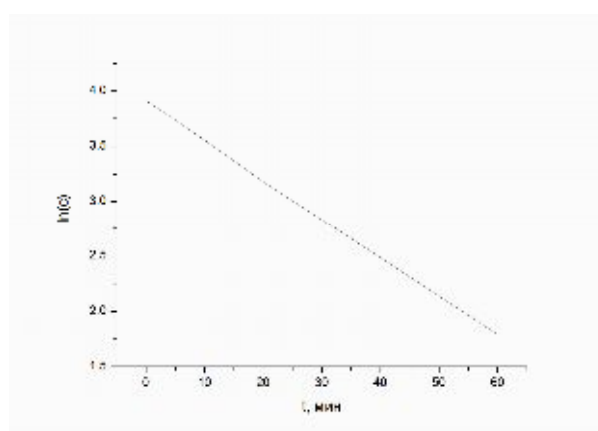
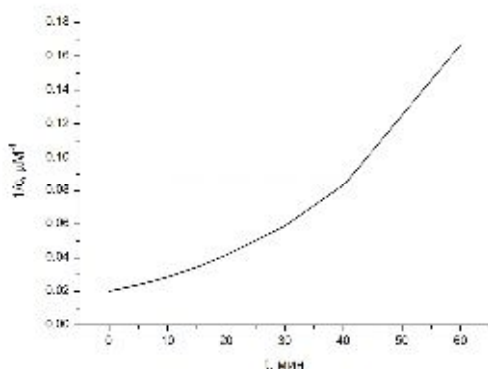
Для определения порядка реакции была построена кинетическая кривая при начальных концентрациях $[A_2] = 50$ мкм, $[B_2] = 20$ мМ и температуре 350°C . Полученные результаты даны в таблице:

t (мин)	0	5	10	15	20	30	40	60
$[A_2]$ (мкмоль / л)	50	42	35	29	24	17	12	6

а) определите порядок реакции по веществу A_2 и эффективную константу скорости.

Расчеты:

B_2 – в большом избытке, $[B_2] \approx \text{const}$



Порядок реакции **первый**

$$k_{\text{eff}} = 0.036 \text{ мин}^{-1}$$

Для определения порядка по веществу B_2 были проведены аналогичные эксперименты при других начальных условиях:

$T = 350^\circ\text{C}$ $[B_2] = 100$ мМ

t (мин)	0	5	10	15	20	30	40	60
$[A_2]$ (мкмоль / л)	50	39	30	23	18	11	7	2

$T = 340^\circ\text{C}$ $[B_2] = 50$ мМ

t (мин)	0	5	10	15	20	30	40	60
$[A_2]$ (мкмоль / л)	50	44	39	34	30	23	18	11

б) определите порядок реакции по веществу $[B_2]$.

$$\text{Из данных первой таблицы } k_{\text{eff}} = \frac{1}{t - t_0} \ln \frac{c_0}{c} = 0.0509 \text{ мин}^{-1}$$

$$k_{\text{eff}} = k [B_2]^x$$

$$x = \ln \frac{k_{\text{eff},1} / \ln [B_2]_1}{k_{\text{eff},2} / \ln [B_2]_2} = \frac{1}{2}$$

$$k_{\text{eff}} = k [B_2]^x; k = k_{\text{eff}} [B_2]^{-x} = 1.6 \text{ М}^{-1/2} \text{ мин}^{-1}$$

Порядок реакции **1/2**

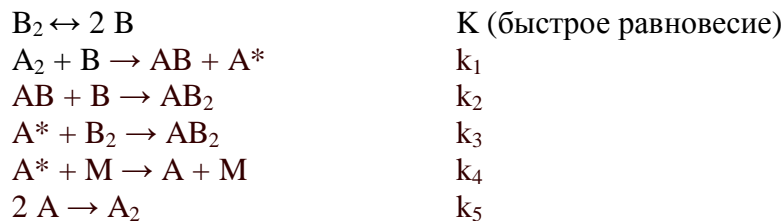
в) определите энергию активации E_A .

Расчеты:

$$k_{340} = \frac{1}{t - t_0} \ln \frac{c_0}{c} / [B_2]^{1/2} = 1.13 \text{ М}^{-1/2} \text{ мин}^{-1}$$

$$E_A = \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_{T,1}}{k_{T,2}} = 110 \text{ кДж/моль}$$

Для данной реакции предложен механизм:



M – инертная молекула, или в отсутствие таковых молекула A_2 (но не B_2).

г) Используя квазиравновесное и (или) квазистационарное приближение определите скорость образования продукта реакции.

$$[B] = \sqrt{K [B_2]}$$

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_1 [A_2][B] - k_2 [AB][B] \approx 0 \Rightarrow [AB] = \frac{k_1}{k_2} [A_2]$$

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1 [A_2][B] - k_3 [A^*][B_2] - k_4 [A^*][M] \approx 0 \Rightarrow [A^*] = \frac{k_1 [A_2][B]}{k_3 [B_2] + k_4 [M]} = \frac{k_1 \sqrt{K} [A_2][B_2]^{1/2}}{k_3 [B_2] + k_4 [M]}$$

$$\frac{d[AB_2]}{dt} = k_2 [AB][B] + k_3 [A^*][B_2] = k_1 \sqrt{K} [A_2][B_2]^{1/2} + \frac{k_1 k_3 \sqrt{K} [A_2][B_2]^{3/2}}{k_3 [B_2] + k_4 [M]}$$

При $[M] = [A_2] \gg [B_2]$

$$\frac{d[AB_2]}{dt} \approx k_1 \sqrt{K} [A_2][B_2]^{1/2} + \frac{k_1 k_3 \sqrt{K} [A_2][B_2]^{3/2}}{k_4 [A_2]} = k_1 \sqrt{K} [A_2][B_2]^{1/2} + \frac{k_1 k_3 \sqrt{K}}{k_4} [B_2]^{3/2}$$

При $[A_2] \ll [B_2]$

$$\frac{d[AB_2]}{dt} \approx k_1 \sqrt{K} [A_2][B_2]^{1/2} + \frac{k_1 k_3 \sqrt{K} [A_2][B_2]^{3/2}}{k_3 [B_2]} = 2k_1 \sqrt{K} [A_2][B_2]^{1/2}$$

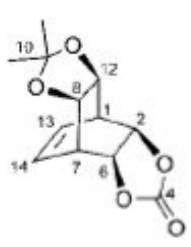
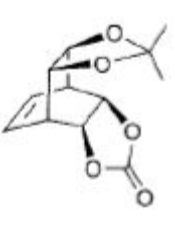
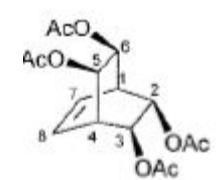
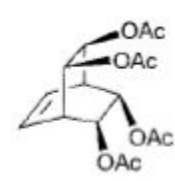
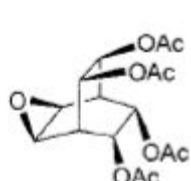
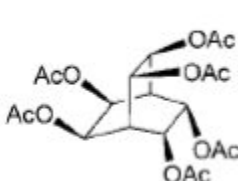
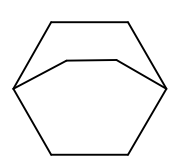
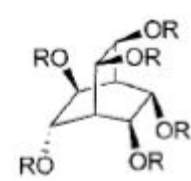
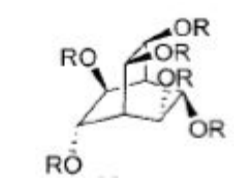
Органическая химия

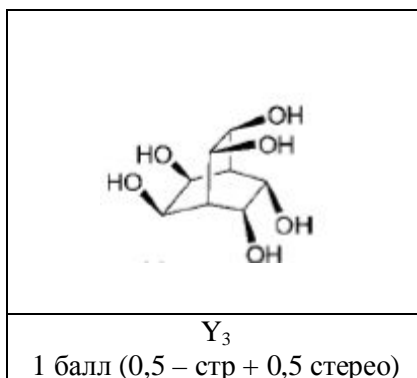
Автор – А.А.Зейфман

Решение

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	Всего
Техн. баллы	9.5	1	2	1	3	1	5	3	25.5

1. Приведите формулы веществ А, В, С, D, E, F, X, Y₁, Y₂ и Y₃ (везде, где возможно, указывайте стереохимию!). 9,5 баллов.

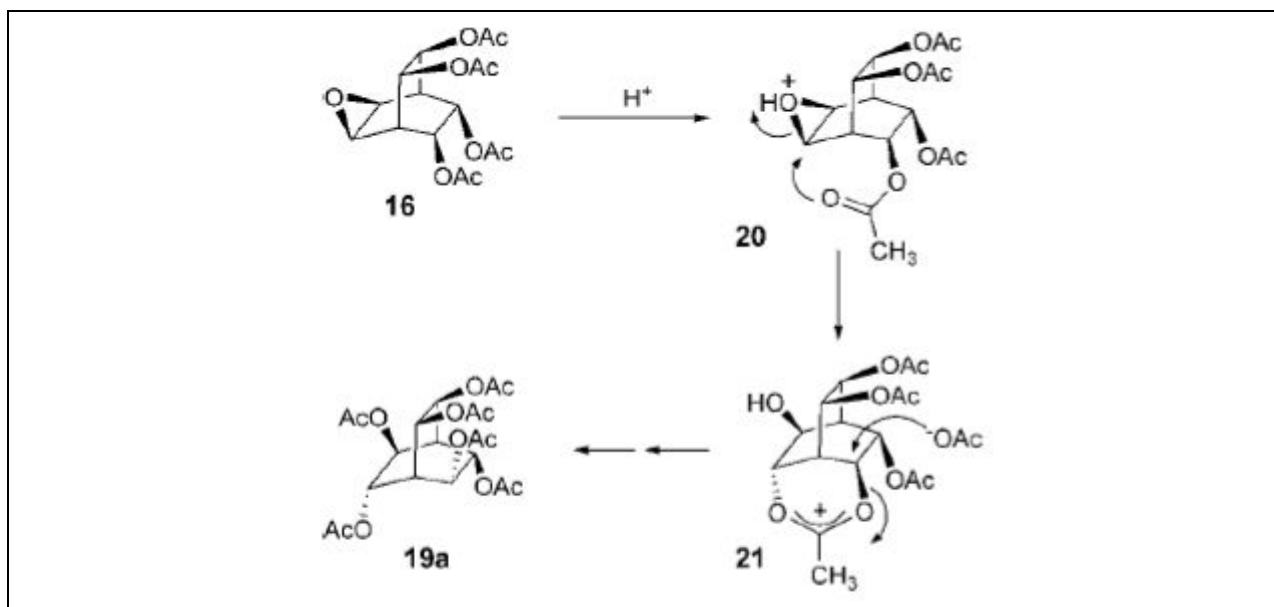
		
A 1 балл (0,5 – стр + 0,5 стерео)	B 1 балл (0,5 – стр + 0,5 стерео)	C 1 балл (0,5 – стр + 0,5 стерео)
		
D 1 балл (0,5 – стр + 0,5 стерео)	E 1 балл (0,5 – стр + 0,5 стерео)	F 1 балл (0,5 – стр + 0,5 стерео)
		
X 0,5 балла	Y₁ 1 балл (0,5 – стр + 0,5 стерео)	Y₂ 1 балл (0,5 – стр + 0,5 стерео)



2. Приведите тривиальное название трижды дегидрированного X (1 балл).

Баррелен.

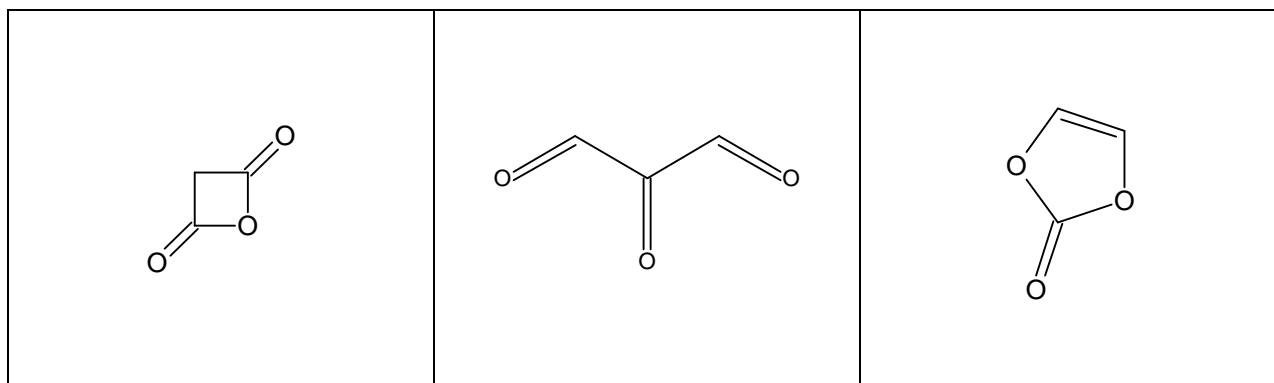
3. Предложите механизм образования Y_2 (2 балла).



4. Объясните, почему С не вступает в реакцию эпексидирования и гидроксидирования (1 балл).

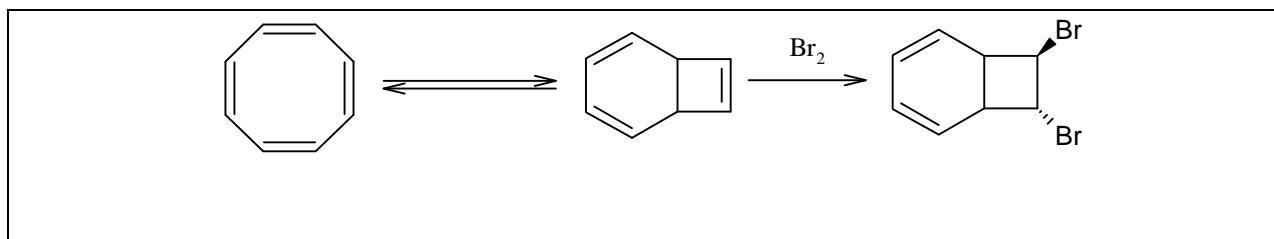
Из-за стерических затруднений, создаваемых с обеих сторон двойной связи двумя ацетоксигруппами.

5. Приведите структуры EC_1 – EC_3 , отнесите сигналы (3 балла).



EC ₁	EC ₂	EC ₃
-----------------	-----------------	-----------------

6. Предложите механизм бромирования циклооктетраена, приводящий к образованию указанного бициклического дибромиды (1 балл).



7. Приведите структуры веществ G, H, I, J, K. Укажите стереохимию (5 баллов).

G 1 балл (0,5 – стр + 0,5 стерео)	H 1 балл (0,5 – стр + 0,5 стерео)	I 1 балл (0,5 – стр + 0,5 стерео)
J 1 балл (0,5 – стр + 0,5 стерео)	K 1 балл (0,5 – стр + 0,5 стерео)	

8. Определите R/S конфигурацию каждого стереоцентра в изображенном вами энантимере K (3 балла).

6 стереоцентров – по 0.5 за каждый. Всего 3 балла.

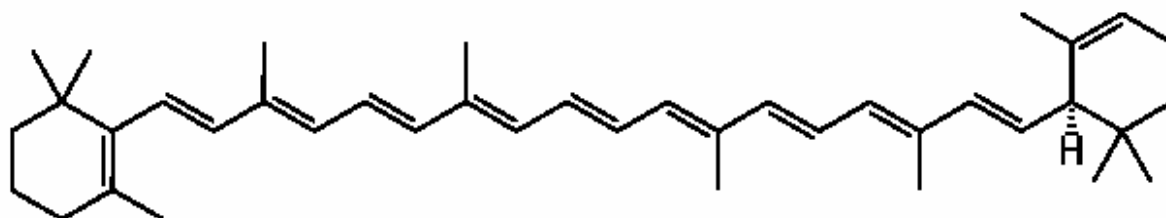
Итого: 22.5 баллов

Строение молекул (9 баллов)

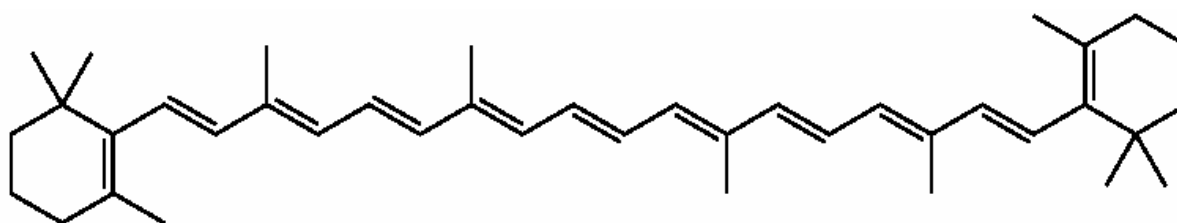
Автор – В.В.Еремин

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	Всего
Техн. баллы	1	1	2	3	5	4	2	18

Каротины – углеводородные пигменты, присутствующие во многих растениях. Чаще всего встречаются два каротина:



α-каротин



β-каротин

1. Определите молекулярную формулу каждого каротина. (1 балл)

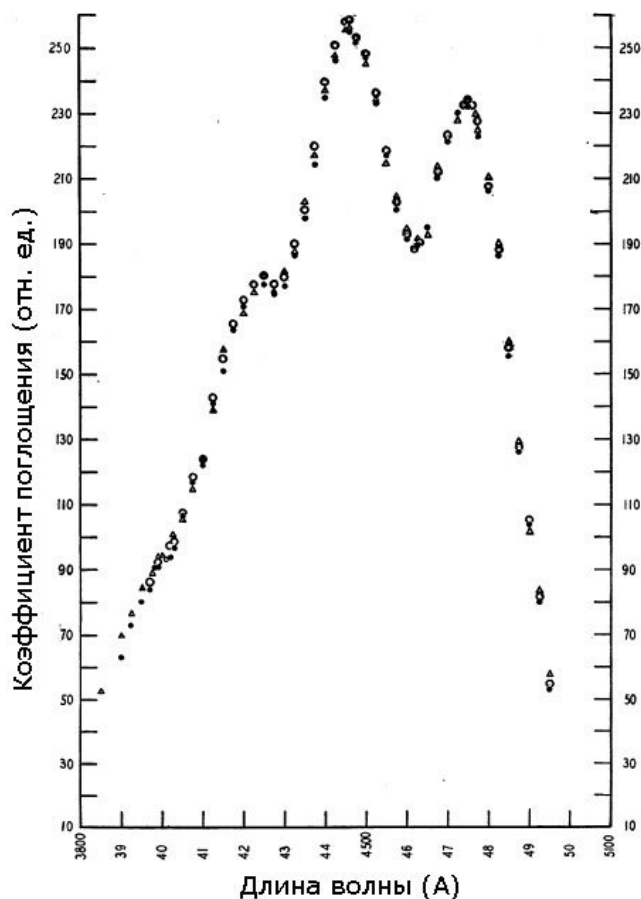
C₄₀H₅₆	C₄₀H₅₆
α-каротин	β-каротин

2. Сколько электронов включает π-система каждого каротина? (1 балл)

20	22
α-каротин	β-каротин

3. Ниже приведен спектр поглощения α-каротина. Определите максимальную длину волны λ_{\max} (в нм) и соответствующую ей энергию перехода ΔE (в кДж/моль) (2 балла)

$\lambda_{\max} = 475$ нм
<p>Расчет</p> $\Delta E = \frac{hcN_A}{\lambda_{\max}} = \frac{6.63 \cdot 10^{-34} \cdot 3.00 \cdot 10^8 \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}{475 \cdot 10^{-9}} = 252000 \text{ Дж/моль} = 252 \text{ кДж/моль}$ <p>$\Delta E = 252$ кДж/моль</p>



Спектр поглощения α -каротина

4. Используя модель «частица в одномерном ящике», рассчитайте размер π -системы в α -каротине, считая, что λ_{\max} соответствует переходу с высшего занятого уровня на низший свободный (3 балла)

Расчет

20 π -электронов занимают уровни с 1-го по 10-й. Максимальная длина волны в спектре соответствует переходу $10 \rightarrow 11$:

$$\Delta E = \frac{h^2}{8ml^2}(11^2 - 10^2) = \frac{21h^2}{8ml^2}$$

$$l = h \sqrt{\frac{21}{8m\Delta E}} = 6.63 \cdot 10^{-34} \cdot \left(\frac{21 \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}{8 \cdot 9.11 \cdot 10^{-31} \cdot 252000} \right)^{1/2} = 1.74 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 1.74 \text{ нм}$$

Размер π -системы = 1.74 нм

5. Полагая, что линейный размер π -системы в каротинах прямо пропорционален числу π -электронов, предскажите длину волны в максимуме спектра поглощения β -каротина (4 балла). На основе вашего расчета предскажите цвет β -каротина, объясните (1 балл)

Расчет

В β -каротине 22 π -электрона. Размер π -системы: $l_\beta = 1.74 \cdot 22 / 20 = 1.91$ нм. Переход происходит с 11 на 12 уровень:

$$\Delta E = \frac{h^2}{8ml_\beta^2} (12^2 - 11^2) = \frac{23 \cdot (6.63 \cdot 10^{-34})^2}{8 \cdot 9.11 \cdot 10^{-31} \cdot (1.91 \cdot 10^{-9})^2} = 3.80 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

$$\lambda_{\max} = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{6.63 \cdot 10^{-34} \cdot 3.00 \cdot 10^8}{3.80 \cdot 10^{-19}} = 5.23 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 523 \text{ нм}$$

$$\lambda_{\max} = 523 \text{ нм}$$

Цвет β -каротина: **красно-желтый**

Объяснение: поглощение – в сине-зеленой области, цвет – дополнительный к поглощаемому.

6. Наличие в космосе линейных молекул HC_xN обнаруживают по их вращательным спектрам излучения. Для молекулы HC_5N зарегистрировано излучение с частотой $1.0651 \cdot 10^{10}$ Гц (Гц = с^{-1}), соответствующее вращательному переходу $J = 4 \rightarrow 3$. Определите вращательную постоянную HC_5N (в см^{-1}) и частоту перехода $J = 1 \rightarrow 0$ (в Гц) (**4 балла**)

Расчет

$$E_J = BJ(J+1) \quad \Delta E_{4 \rightarrow 3} = 20B - 12B = 8B$$

$$B = 1.0651 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1} / 8 / 3.00 \cdot 10^{10} \text{ см/с} = 0.04438 \text{ см}^{-1}$$

$$\Delta E_{1 \rightarrow 0} = 2B = 1.0651 \cdot 10^{10} / 4 = 2.6628 \cdot 10^9 \text{ Гц}$$

$$B = 0.04438 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu = 2.6628 \cdot 10^9 \text{ Гц}$$

7. Какие из указанных ниже величин меняются при полном изотопном замещении $^{12}\text{C} \rightarrow ^{13}\text{C}$ в молекуле HC_5N ? Обведите их (**2 балла**)

Вращательная постоянная

Момент инерции

Длина связи $\text{C} \equiv \text{N}$

Частота колебания $\text{C}-\text{H}$

$h = 6.63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка

$m = 9.11 \cdot 10^{-31}$ кг – масса электрона

$c = 3.00 \cdot 10^8$ м/с – скорость света

Термодинамика

Автор – А.С.Белов

Вопрос	1	2	3	4	Всего
Техн. баллы	2	3	3	3	11

Решение

Сосуд объемом 20.0 л разделен перегородкой пополам. Один из отсеков наполнили азотом, имеющим температуру 20°C, под давлением 100 бар. Другой отсек наполнили водородом, имеющим такую же температуру, под давлением 300 бар. Перегородку убрали.

1. На сколько изменилась энтропия системы после того как перегородку убрали? (2 балла)

Смешивание идеальных газов можно рассматривать как их взаимное расширение. При изотермическом расширении изменение энтропии идеального газа не зависит от температуры: $\Delta S = nR \ln(V_{\text{кон}} / V_{\text{нач}})$

$$n(\text{N}_2) = \frac{100 \cdot 10^5 \cdot 0.010}{8.314 \cdot 293} = 41.1 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}_2) = \frac{300 \cdot 10^5 \cdot 0.010}{8.314 \cdot 293} = 123.2 \text{ моль}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n(\text{N}_2)R \ln 2 + n(\text{H}_2)R \ln 2 = \mathbf{947 \text{ Дж / К}}$$

Газовую смесь в сосуде нагрели до 300°C и внесли катализатор синтеза аммиака. Температуру в ходе реакции поддерживали постоянной, отводя выделяющуюся теплоту.

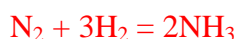
2. Сколько моль аммиака образовалось в результате реакции? (3 балла)

Термодинамические характеристики аммиака при 300°C:

$$\Delta_f H_{573}^\circ = -26.01 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f S_{573}^\circ = -106.34 \text{ Дж/моль/К}$$

На моль реакции



образуется **2 моль** аммиака, поэтому:

$$\Delta G_{573}^\circ = \Delta H_{573}^\circ - T \Delta S_{573}^\circ = 2 \cdot (-26010) - 573 \cdot 2 \cdot (-106.34) = 69850 \text{ Дж/моль}$$

$$K_p = \exp(-69850 / 8.314 / 573) = 4.29 \cdot 10^{-7}$$

Пусть давление аммиака в равновесной системе равно x бар, тогда

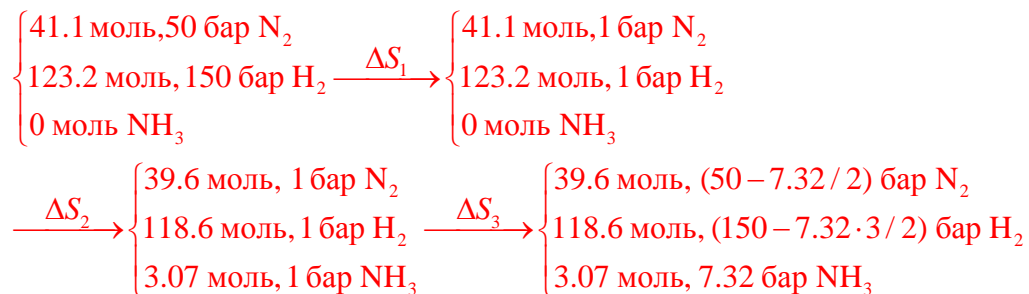
$$K_p = \frac{x^2}{\left(\frac{100-x}{2}\right)\left(\frac{300-3x}{2}\right)^3} = 4.29 \cdot 10^{-7}$$

$$x = 7.31 \text{ бар} = 731 \text{ кПа},$$

$$\nu(\text{NH}_3) = 731 \cdot 20 / (8.314 \cdot 573) = \mathbf{3.07 \text{ моль}}$$

3. На сколько изменилась энтропия газа в результате реакции? (3 балла)

Реакция проходит при нестандартных давлениях. Общее изменение энтропии можно рассчитать, складывая три процесса: 1) перевод исходных веществ к парциальным давлениям 1 бар; 2) реакция при стандартных условиях; 3) перевод продуктов от стандартных условий к реальным:



$$\Delta S_1 = 41.1 \cdot 8.314 \cdot \ln(50) + 123.2 \cdot 8.314 \cdot \ln(150) = 6469 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta S_2 = 3.07 \cdot (-106.34) = -326.5 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta S_3 = 8.314 \cdot (39.6 \cdot \ln(1/46.3) + 118.6 \cdot \ln(1/139) + 3.07 \cdot \ln(1/7.32)) = -6179 \text{ Дж/К}$$

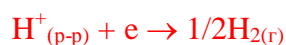
$$\Delta S = \mathbf{-36.5 \text{ Дж/К}}$$

4. Сосуд быстро (так, что равновесие реакции не успело сместиться) охладили до 20°C; под давлением (так, что газ не вышел наружу) налили в него 10.0 л воды и поместили в раствор электрод из губчатой платины. Каков потенциал данного электрода относительно стандартного водородного? Константа основности аммиака равна $1.76 \cdot 10^{-5}$. Растворимостью азота и водорода в воде, сжимаемостью воды и зависимостью плотности раствора от концентрации пренебрегите. Считайте, что весь аммиак поглотился водой. (3 балла)

$$[\text{OH}^-] = (c(\text{NH}_3) \cdot K_b)^{1/2} = (3.07/10 \cdot 1.76 \cdot 10^{-5})^{1/2} = 2.32 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

$$[\text{H}^+] = 4.30 \cdot 10^{-12} \text{ М}$$

$$p(\text{H}_2) = (150 - 3/2 \cdot 7.32) \cdot 2 = 278 \text{ бар}$$



Потенциал водородного электрода меняется за счет изменения как концентрации ионов водорода, так и давления газообразного водорода:

$$E = E^\circ + \frac{0.0591}{1} \lg \frac{c(\text{H}^+)}{p(\text{H}_2)^{1/2}} = 0 + 0.0591 \cdot \lg \frac{4.30 \cdot 10^{-12}}{278^{1/2}} = \mathbf{-0.744 \text{ В}}$$