

# Грахамин

Автор – А.А. Зейфман

1. Какое наиболее вероятное химическое превращение произошло при обработке грахамина щелочью? Поясните.

То, что **грахамин** не реагирует с уксусным ангидридом, указывает на отсутствие ОН и NH<sub>2</sub> групп в его структуре. В то же время, продуктами гидролиза грахамина являются карбоновые кислоты и спирт (дигидрокситропан). Таким образом, при обработке щёлочью произошёл гидролиз сложноэфирных связей

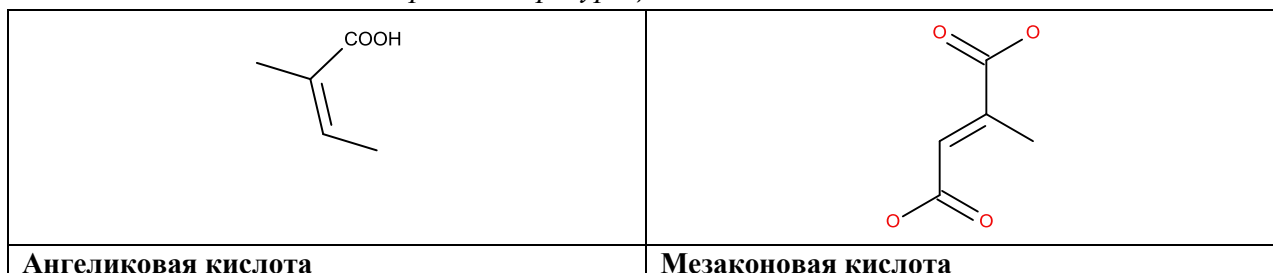
1 балл; 0,5 за тип реакции и 0,5 за объяснение

2. Рассчитайте количество атомов углерода в смеси 1:1 ангеликовой и мезаконовой кислот.

Запишем в общем виде уравнение гидролиза:  
 $C_{48}H_{61}N_3O_{12} + xH_2O = C_{14}H_{14}O_6 (A) + 3 C_8H_{15}NO_2 + \text{ангеликовая к-та (C)} + \text{мезаконовая к-та (D)}$   
 Тогда на кислоты **C** и **D** остаётся **C<sub>10</sub>**

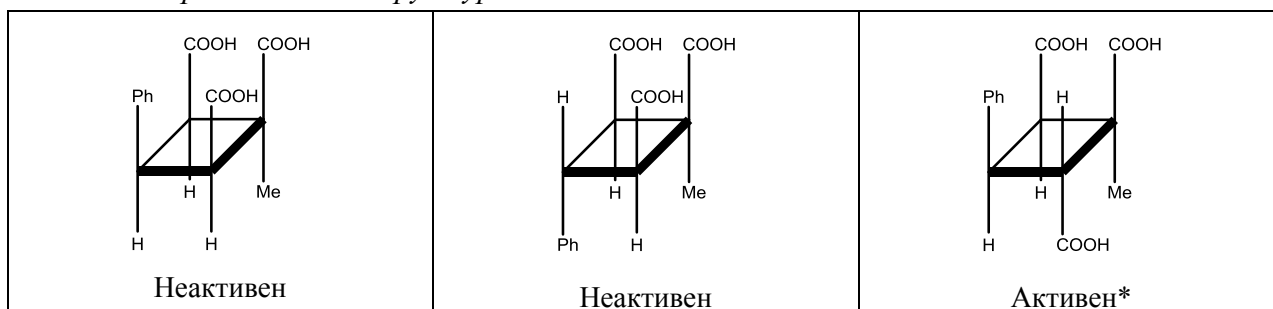
1 балл за правильный расчёт

3. Определите структуры ангеликовой и мезаконовой кислот, если известно, что двойная связь в них имеет транс-конфигурацию.



1 балл (по 0,5 балла за каждую структуру)

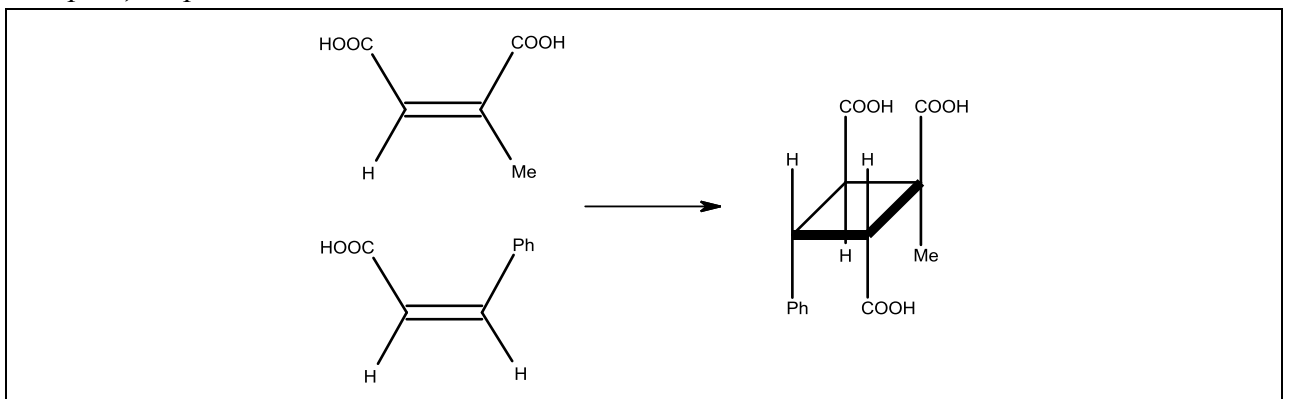
4. Сколько диастереомеров имеет 2-метил-4-фенилциклобутан-1,2,3-трикарбоновая кислота? Приведите их структуры. Какие из них оптически активны?



<p>Неактивен</p>	<p>Активен*</p>	<p>Неактивен</p>

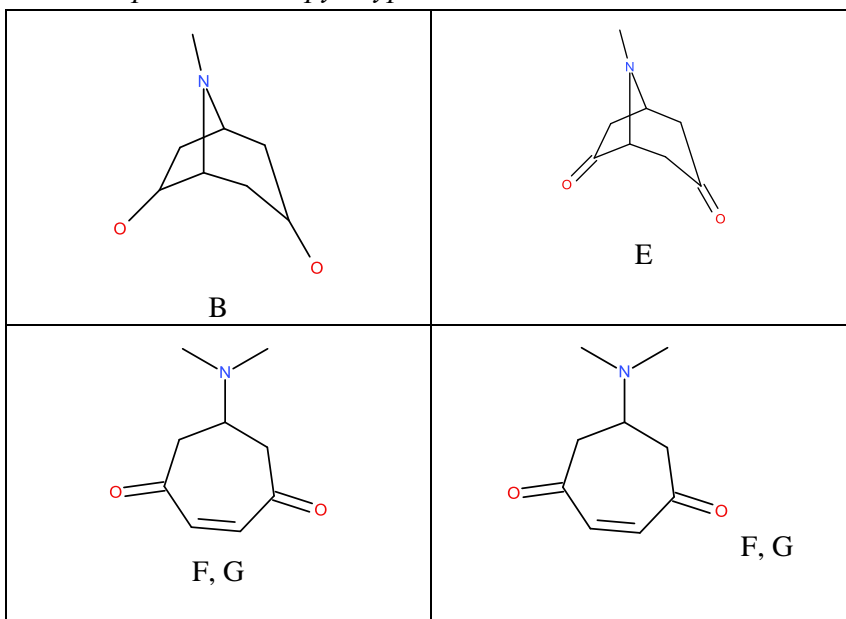
3 балла (по 0,5 за правильную структуру и активность; 0,25 за правильную только структуру; -0,25 за лишнюю структуру).

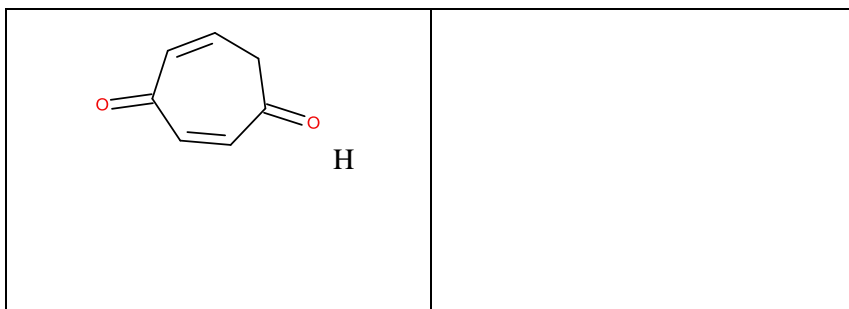
5. Приведите структурную формулу А с указанием относительной конфигурации стереоцентров.



1 балл

6. Определите структуры В, Е-Н.





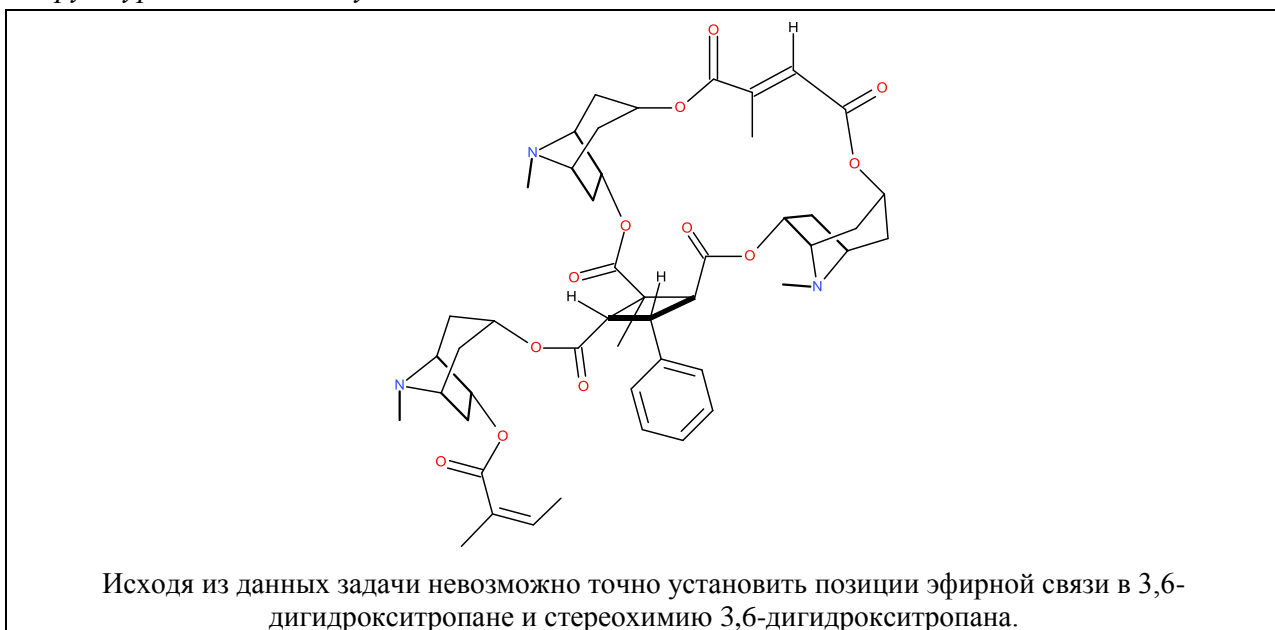
2 балла, по 2,5 за правильную структуру

7. Какую дополнительную информацию о структуре **грахамина** даёт этот эксперимент?

При обработке  $\text{OsO}_4$  и  $\text{NaIO}_4$  происходит окислительный разрыв  $\text{C}=\text{C}$  связей до карбонильных групп  $\text{C}=\text{O}$ , при этом брутто-формула увеличивается на 2 атома кислорода на каждую кратную связь. В данном случае, очевидно, одна из кратных связей порвалась внутримолекулярно, а вторая – с выделением фрагмента  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ , т.е. ацетальдегида. Таким образом, по данным этого эксперимента одна из двойных связей грахамина находится внутри цикла (а именно связь мезаконовой кислоты), в то время как ангеликовая кислота находится вне цикла.

1 балл

8. Приведите наиболее вероятную структуру **грахамина**. Какую информацию о структуре невозможно установить из данных задачи?



3 балла (2 за структуру, 1 за пояснение, что невозможно сделать).

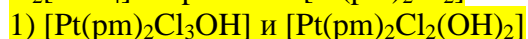
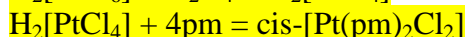
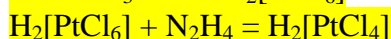
Итого: 13,5 баллов

Автор – А.А. Дроздов

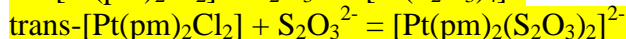
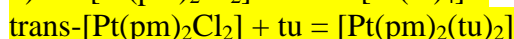
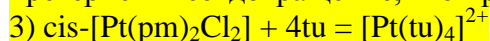
### Задание 1.

Предложите метод получения из металлической платины цис-дихлородипиримидинплатины(II).

1. Предскажите основные продукты, образующиеся при действии на полученный комплекс а) хлорной воды и б) пероксида водорода.
2. Объясните, почему при растворении в диметилсульфоксиде цис-дихлородипиримидинплатина(II) претерпевает изомеризацию.
3. Какие продукты образуются при действии на цис-дихлородипиримидинплатину(II) и транс-дихлородипиримидинплатину(II) а) избытка тиомочевины и б) избытка тиосульфата натрия? Запишите уравнения реакций.

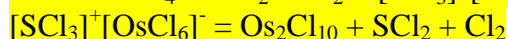


2) при растворении в дмсо образуется устойчивый интермедиат, который успевает претерпеть псевдовращение, что приводит к изомеризации.



### Задание 2.

При действии хлора на раствор тетраоксида осмия в хлориде серы(II) образуются красные кристаллы X с магнитным моментом 4,02 МБ, которые при нагревании разлагаются с образованием хлорида осмия. Изобразите строение X, зная, что его анион представляет собой октаэдр. Предскажите, будет ли октаэдр правильным или искаженным. Запишите уравнение реакции образования X.

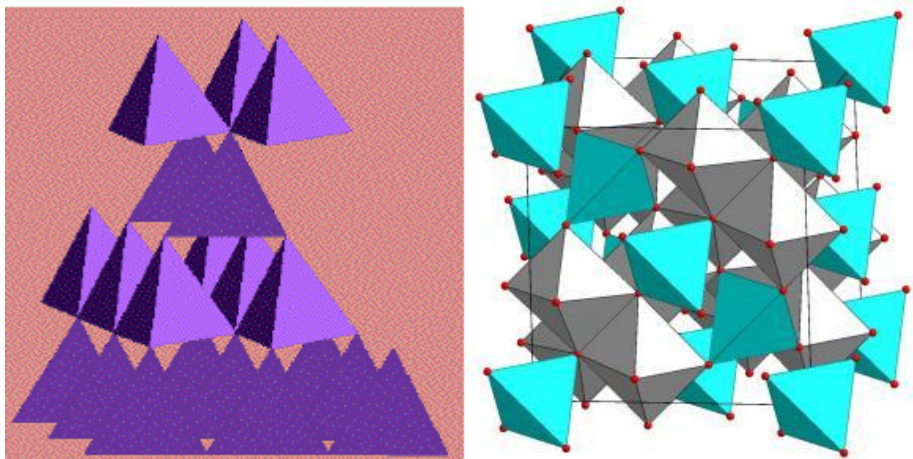


$n = 3$ .  $d_3$  конфигурация, Os(V).

Октаэдр правильный

### Задание 3.

В кристаллохимии структуры часто изображают с помощью полиэдров. Определите структурные типы, представленные на рисунках (а – слева) и (б - справа).



Приведите примеры двух соединений, кристаллизующихся в каждом типе (всего надо указать 4 формулы), укажите, могут ли они быть описаны в терминах плотнейших шаровых упаковок, если да – укажите процент заполнения пустот.

а) Структура вюрцита  $ZnS$  ( $CdSe$ ). Описание в терминах ПШУ: атомы S образуют двуслойную ПШУ, атомы Zn занимают половину тетраэдрических пустот.

б) Структура шпинели  $MgAl_2O_4$  ( $Co_3O_4$ ). Описание в терминах ПШУ: атомы O образуют 3х слойную ПШУ, атомы Mg занимают 1/8 тетраэдрических пустот, атомы Al – половину октаэдрических пустот.

## Необычная кинетика гидроборирования (8 баллов)

Автор – В.В. Еремин

Гидроборирование жидких алкенов проводили с помощью димера 9-борабицикло[3.3.1]нонана (обозначим  $(RBH)_2$ ) в  $CCl_4$  при  $25\text{ }^\circ C$ <sup>1</sup>. Кинетику реакции изучали хроматографически, измеряя концентрацию непрореагировавшего алкена. Для циклопентена получена следующая кинетическая кривая (алкен и  $(RBH)_2$  были взяты в стехиометрическом соотношении):

Время, с	0	298	1205	2713	4540	6297
$[C_5H_8]$ , М	0.400	0.382	0.332	0.263	0.198	0.151

Далее для циклопентена и циклогексена была исследована зависимость начальной скорости реакции гидроборирования от начальной концентрации. Получены следующие данные:

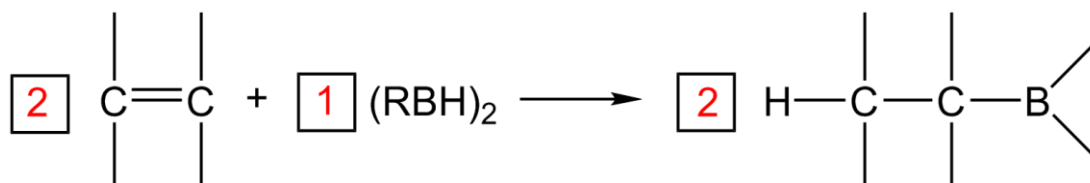
а) реакция с циклопентеном

Начальная концентрация, М		Начальная скорость, М/с
$C_5H_8$	$(RBH)_2$	
0.400	0.150	$2.32 \cdot 10^{-5}$
0.200	0.150	$2.32 \cdot 10^{-5}$

б) реакция с циклогексеном

Начальная концентрация, М		Начальная скорость, М/с
$C_6H_{10}$	$(RBH)_2$	
0.400	0.200	$5.78 \cdot 10^{-5}$
0.400	0.100	$4.09 \cdot 10^{-5}$
0.200	0.100	$2.04 \cdot 10^{-5}$

1. Составьте уравнение реакции гидроборирования алкенов – расставьте **все** коэффициенты в схеме:



(1 балл)

2. Для каждого алкена определите порядок реакции по каждому реагенту и константу скорости реакции (2 балла).

<sup>1</sup> H.C.Brown et al. Hydroboration kinetics: Unusual kinetics for the reaction of 9-borabicyclo[3.3.1]nonane with representative alkenes // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1980, vol. 77, no. 2, pp. 698-702.

Реакция с циклопентеном. Пробуем 1-й порядок:

$t, \text{с}$	0	298	1205	2713	4540	6297
$[\text{C}_5\text{H}_8], \text{М}$	0.400	0.382	0.332	0.263	0.198	0.151
$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[\text{C}_5\text{H}_8]_0}{[\text{C}_5\text{H}_8]}, \text{с}^{-1}$	$1.55 \cdot 10^{-4}$	$1.55 \cdot 10^{-4}$	$1.55 \cdot 10^{-4}$	$1.55 \cdot 10^{-4}$	$1.55 \cdot 10^{-4}$	$1.55 \cdot 10^{-4}$

Реакция имеет общий 1-й порядок,  $k = 1.55 \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$ .

Теперь определим порядки по веществам.

Для циклопентена:

$$r = k[\text{C}_5\text{H}_8]^x[(\text{RBH})_2]^y$$

Из таблицы следует:  $x = 0$ . Используя значение  $k = 1.55 \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$ , находим, что  $y = 1$

**Порядок по  $\text{C}_5\text{H}_8$ : 0**      **Порядок по  $(\text{RBH})_2$ : 1**       $k = 1.55 \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$

Для циклогексена:

$$r = k[\text{C}_6\text{H}_{10}]^x[(\text{RBH})_2]^y$$

Из таблицы следует:  $x = 1, y = 1/2, k = r / ([\text{C}_6\text{H}_{10}][(\text{RBH})_2]^{1/2}) =$

**Порядок по  $\text{C}_6\text{H}_{10}$ : 1**      **Порядок по  $(\text{RBH})_2$ : 1/2**       $k = 3.23 \cdot 10^{-4} \text{М}^{-1/2} \cdot \text{с}^{-1}$

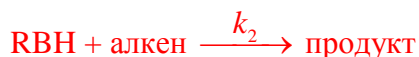
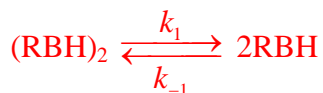
**3.** Несмотря на различие кинетических уравнений, обе реакции протекают **по одному и тому же механизму** (три стадии), но с разными лимитирующими стадиями.

а) Предложите этот механизм (1 балл).

б) Используя квазистационарное приближение, выразите в общем случае скорость образования продукта через концентрации всех реагентов и (если потребуется) интермедиатов (2 балла).

в) **Для каждого алкена** укажите лимитирующую стадию и, используя результат п. (б), докажете, что этот механизм соответствует кинетическим данным. Выразите опытную константу скорости через константы скорости отдельных стадий (2 балла).

а) Механизм:



б) 
$$\frac{d[\text{RBH}]}{dt} = 0 = 2k_1[(\text{RBH})_2] - 2k_{-1}[\text{RBH}]^2 - k_2[\text{RBH}][\text{алкен}]$$

$$[\text{RBH}] = \frac{k_1[(\text{RBH})_2]}{k_{-1}[\text{RBH}] + \frac{1}{2}k_2[\text{алкен}]}$$

$$r = k_2[\text{RBH}][\text{алкен}] = \frac{k_1k_2[(\text{RBH})_2][\text{алкен}]}{k_{-1}[\text{RBH}] + \frac{1}{2}k_2[\text{алкен}]}$$

в) Реакция с циклопентеном.

Лимитирующая стадия: установление равновесия, реакция ассоциации ( $k_{-1}$ )

Если  $k_{-1}[\text{RBH}] \ll \frac{1}{2}k_2[\text{алкен}]$ , то  $r = 2k_1[(\text{RBH})_2]$

$$k_{\text{оп}} = 2k_1$$

Реакция с циклогексеном.

Лимитирующая стадия: реакция с алкеном ( $k_2$ )

В этом случае на первой стадии реализуется квазиравновесие «диссоциация-ассоциация»:

$$k_1[(\text{RBH})_2] = k_{-1}[\text{RBH}]^2$$

$$r = k_2[\text{RBH}][\text{алкен}] = \left( \frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2} k_2[(\text{RBH})_2]^{1/2}[\text{алкен}]$$

$$k_{\text{оп}} = \left( \frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2} k_2$$



**Химическая и электрохимическая термодинамика  
(9 баллов)**

Автор – В.В. Еремин

1. При температуре 1396 К и общем давлении 1 бар степень диссоциации водяного пара на простые вещества равна  $5.67 \cdot 10^{-5}$ , а степень диссоциации диоксида углерода – на монооксид и молекулярный кислород –  $1.55 \cdot 10^{-4}$ .

а) Определите состав водяного газа, образовавшегося из равных количеств монооксида углерода и водяного пара при этих условиях. **(3 балла)**

б) Найдите парциальное давление молекулярного кислорода в системе, описанной в п. (а) **(1 балл)**

а) Расчет:



$$\alpha = 5.67 \cdot 10^{-5}, p = 1 \text{ бар}$$

$$K_{p1} = \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\alpha}{1 + \alpha/2} \cdot \left( \frac{\alpha/2}{1 + \alpha/2} \right)^{1/2} \left( \frac{p}{p^0} \right)^{1/2} = 3.02 \cdot 10^{-7}$$



$$\alpha = 1.55 \cdot 10^{-4}, p = 1 \text{ бар}$$

$$K_{p2} = \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{\alpha}{1 + \alpha/2} \cdot \left( \frac{\alpha/2}{1 + \alpha/2} \right)^{1/2} \left( \frac{p}{p^0} \right)^{1/2} = 1.37 \cdot 10^{-6}$$



$$K_{p3} = \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{K_{p1}}{K_{p2}} = 0.221$$

Пусть  $x$  – мольная доля  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  в равновесной смеси, тогда

$$\frac{x^2}{(0.5 - x)^2} = 0.221$$

$$x = 0.160$$

Ответ: **по 16.0%  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ , по 34.0%  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .**

б) Расчет:

Для расчета  $p_{\text{O}_2}$  можно использовать любое из двух первых равновесий в п. (а).

$$K_{p2} = p_{\text{O}_2} = \left( \frac{K_{p2} p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} \right)^2 = \left( \frac{1.37 \cdot 10^{-6} \cdot 0.16}{0.34} \right)^2 = 4.2 \cdot 10^{-13} \text{ бар}$$

Ответ:  **$4.2 \cdot 10^{-13}$  бар.**

2. При какой температуре степени диссоциации  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  станут одинаковыми? (2 балла)

Расчет:

$$\alpha_1 = \alpha_2, \text{ следовательно } K_{p1} = K_{p2}.$$

$$\Delta H_1 = 2 \cdot 121 = 242 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta H_2 = 28 \cdot 10.1 = 282.8 \text{ кДж/моль,}$$

Из уравнения изобары Вант-Гоффа следует:

$$\ln \frac{K}{3.02 \cdot 10^{-7}} = \frac{242000}{8.314} \left( \frac{1}{1396} - \frac{1}{T} \right)$$

$$\ln \frac{K}{1.37 \cdot 10^{-6}} = \frac{282800}{8.314} \left( \frac{1}{1396} - \frac{1}{T} \right)$$

$$T = 976 \text{ К}$$

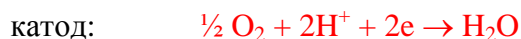
Ответ:  **$T = 976 \text{ К}$**

3. Вообразим топливный элемент, работающий на  $\text{CO}$  и кислороде.

а) Запишите уравнения полуреакций на катоде и аноде, если электролит обладает протонной проводимостью (1 балл).

б) Определите эдс цепи при температуре 350 К. (2 балла)

а)



б) Найдем  $\Delta G^\circ$  реакции  $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$  при температуре 350 К:

$$\Delta H^\circ = -282.8 \text{ кДж/моль}$$

при  $T = 1396 \text{ К}$ :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = -8.314 \cdot 1396 \cdot \ln(1/1.37 \cdot 10^{-6}) = -156.7 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S^\circ = (\Delta H^\circ - \Delta G^\circ) / T = -90.3 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

при  $T = 350 \text{ К}$ :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -251.2 \text{ кДж/моль}$$

В моле реакции переносится  $n = 2$  моль электронов:

$$E^\circ = -\Delta G^\circ / nF = -251200 / 2 / 96500 = 1.30 \text{ В}$$

Ответ: **1.30 В**

Информация:

удельная теплота сгорания водорода (до газообразной воды) – 121 кДж/г,

удельная теплота сгорания  $\text{CO}$  – 10.1 кДж/г,

энтальпии и энтропии полагаем не зависящими от температуры

Растворимость  $\text{H}_2\text{S}$  в воде составляет 0.378 г на 100 г раствора при парциальном давлении газообразного  $\text{H}_2\text{S}$  над раствором 1 бар и температуре 298 К.

1. Оцените pH насыщенного раствора  $\text{H}_2\text{S}$ . Для кислоты  $\text{H}_2\text{S}$ :  $K_{a1} = 8.9 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_{a2} = 1.0 \cdot 10^{-14}$ .

pH = \_\_\_\_\_

2. Рассчитайте константу равновесия  $\text{H}_2\text{S}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{р-р})$  ( $\text{М} \cdot \text{бар}^{-1}$ ).

$K =$  \_\_\_\_\_

В атмосферном воздухе концентрация  $\text{H}_2\text{S}$  может достигать  $0.01 \text{ мг/м}^3$ . Считайте, что при такой концентрации сероводорода над раствором  $\text{H}_2\text{S}$  из него не выделяется.

3. Рассчитайте значение pH в 0.001 М свежеприготовленном растворе  $\text{Na}_2\text{S}$ .

pH = \_\_\_\_\_

4. Какова равновесная концентрация сероводорода в таком растворе? Каково равновесное давление  $p$  сероводорода над раствором при такой концентрации? Каково пороговое значение давления сероводорода, при котором он перестает/начинает выделяться из раствора? Будет ли выделяться  $\text{H}_2\text{S}$  из этого раствора?

Расчеты

$[H_2S] = \text{_____ М.}$   $p = \text{___ бар.}$  Будет / не будет выделяться (ненужное зачеркнуть).

5. Каким станет pH раствора после длительного стояния его на воздухе до прекращения выделения  $H_2S$  (т.е.  $0.01 \text{ мг/м}^3$ )? Испарением воды и поглощением газов из воздуха пренебречь.

pH = \_\_\_\_\_

6. Определите концентрации  $Na_2S$ ,  $NaHS$  и  $NaOH$  в полученном растворе.

Расчет

Вещество	Концентрация
$Na_2S$	
$NaHS$	
$NaOH$	

**Решение****Автор – А.Ф. Прохорова**

1. Общая концентрация  $\text{H}_2\text{S}$  равна  $\frac{0.378\text{г}}{34\text{ г/моль} \cdot 0.1\text{ л}} = 0.111\text{ М}$ . Уравнение

электронейтральности:  $[\text{H}^+] = [\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}] + [\text{OH}^-]$ . Считая, что среда раствора сероводорода кислая, концентрацией последних двух ионов можно пренебречь. Поэтому равновесие диссоциации сероводорода по второй ступени также не будем учитывать.

$[\text{HS}^-] = 0.111 \frac{K_1}{[\text{H}^+] + K_1}$ . Из уравнения  $[\text{H}^+] = 0.111 \frac{K_1}{[\text{H}^+] + K_1}$  получим  $[\text{H}^+] = 9.95 \cdot 10^{-5}\text{ М}$ ,

или pH 4.00 (2 балла). Полученный результат соответствует сделанным допущениям.

2.  $[\text{H}_2\text{S}] = 0.111 \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2} = 0.1109 \approx 0.111\text{ М}$ , константа равновесия равна

$K = \frac{0.111}{1} = 0.111\text{ (моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}) = 1.11 \cdot 10^{-6}\text{ (моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{Па}^{-1})$  (1 балл).

3. Уравнения равновесий:  $K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}$ ,  $K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]}$ ,  $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ .

Уравнение материального баланса  $c = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}]$ , где  $c$  – общая концентрация сульфида. Уравнение электронейтральности:  $[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}] + [\text{OH}^-]$ . Для упрощения расчета пренебрежем концентрацией  $[\text{H}_2\text{S}]$  и  $[\text{H}^+]$  в щелочном растворе. Из уравнения  $K_2$  и материального баланса выразим концентрации  $\text{HS}^-$  и  $\text{S}^{2-}$  и подставим в

уравнение электронейтральности.  $[\text{HS}^-] = c \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_2}$ ,  $[\text{S}^{2-}] = c \frac{K_2}{[\text{H}^+] + K_2}$ .

$2c = c \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_2} + 2c \frac{K_2}{[\text{H}^+] + K_2} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$ , получаем  $[\text{H}^+] = 1.00 \cdot 10^{-11}$ , pH 11.0 (1 балл).

4. Концентрацию  $\text{H}_2\text{S}$  можно выразить из уравнений для  $K_1$ ,  $K_2$  и материального баланса  $[\text{H}_2\text{S}] = c \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2} = 1.12 \cdot 10^{-7}$  (1 балл). Равновесное давление  $\text{H}_2\text{S}$  над

раствором при такой концентрации равно  $p = \frac{1.12 \cdot 10^{-7}}{0.111} = 1.01 \cdot 10^{-6}\text{ (бар)} = 0.101\text{ (Па)}$  (1

балл). Пороговое значение  $0.01\text{ мг/м}^3$  соответствует давлению

$p_0 = \frac{1 \cdot 10^{-5}\text{ г} \cdot 8.314\text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 298\text{ К}}{34\text{ г/моль} \cdot 1\text{ м}^3} = 7.29 \cdot 10^{-4}\text{ Па}$  (1 балл).  $p > p_0$ , поэтому  $\text{H}_2\text{S}$

выделяется из раствора.

5.  $\text{H}_2\text{S}$  перестанет выделяться, когда его давление над раствором станет равно  $7.29 \cdot 10^{-4}\text{ Па}$ . При этом концентрация в растворе станет равна  $[\text{H}_2\text{S}] = 7.29 \cdot 10^{-4}\text{ Па} \cdot 1.11 \cdot 10^{-6}\text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{Па}^{-1} = 8.092 \cdot 10^{-10}\text{ моль/л}$ .

$[\text{HS}^-] = \frac{K_1[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]}$ ,  $[\text{S}^{2-}] = \frac{K_1K_2[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2}$ , подставим эти выражения в уравнение

электронейтральности  $[\text{Na}^+] = [\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}] + [\text{OH}^-]$ .

$c = 1.438 \cdot 10^{-5}\text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $[\text{H}^+] = 5.018 \cdot 10^{-12}\text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ , pH = 11.3 (2 балла).

6.  $[H_2S] = c \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}$     Общая концентрация серосодержащих частиц

равна  $c = 1.438 \cdot 10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup>.  $[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = 1.993 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>,

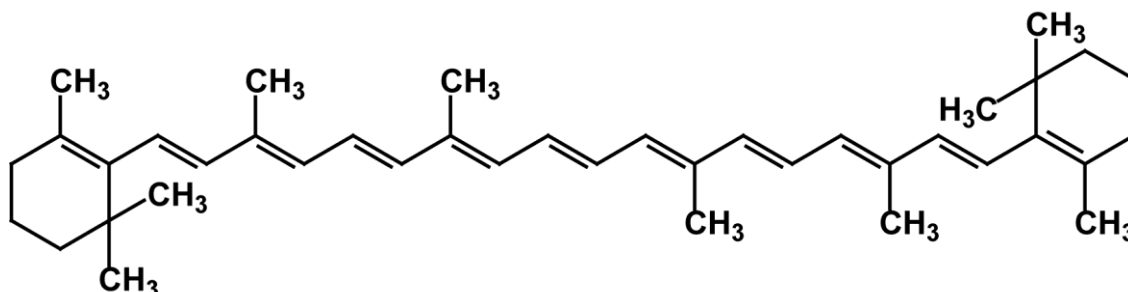
$[HS^-] = c \frac{K_1[H^+]}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} = 1.435 \cdot 10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup>,  $[S^{2-}] = c \frac{K_1K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} =$

$2.860 \cdot 10^{-8}$  моль·л<sup>-1</sup>. Можно считать, что раствор содержит  $2.0 \cdot 10^{-3}$  М NaOH,  $1.4 \cdot 10^{-5}$  М NaHS,  $2.9 \cdot 10^{-8}$  М Na<sub>2</sub>S (по 0.5 балла за концентрации анионов и по 0.5 балла за концентрации веществ, всего 3 балла).

## Квантовая механика - решение

Автор – А.С. Белов

1. Переход из основного в первое возбужденное состояние бета-каротина



вызывается светом с длиной волны 470 нм. Считая, что  $\pi$ -электроны в этом веществе подчиняются модели «частица в ящике», рассчитайте длину ящика.

Расчет:

В бета-каротине 22  $\pi$ -электрона, поэтому переход из основного в первое возбужденное состояние соответствует переходу электрона с 11-го на 12-й уровень в ящике. (0.5 балла)

$$\Delta E = \frac{h^2}{8mL^2}(12^2 - 11^2) = \frac{23h^2}{8mL^2}$$

Отсюда

$$L = \sqrt{\frac{23h^2}{8m\Delta E}} = \sqrt{\frac{23h\lambda}{8mc}} = 1.81 \cdot 10^{-9} \text{ м} \quad (1.5 \text{ балла})$$

Ответ:  $L = 1.81 \text{ нм}$

2.а. В двумерном потенциальном ящике уровни с квантовыми числами  $(n_x, n_y) = (5, 6)$  и  $(10, 3)$  вырождены. Как соотносятся между собой стороны  $L_x$  и  $L_y$ ?

Расчет:

$$E_{5,6} = E_{10,3}$$

$$\frac{h^2}{8m} \left( \frac{5^2}{L_x^2} + \frac{6^2}{L_y^2} \right) = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{10^2}{L_x^2} + \frac{3^2}{L_y^2} \right)$$

$$\frac{25}{L_x^2} + \frac{36}{L_y^2} = \frac{100}{L_x^2} + \frac{9}{L_y^2}$$

$$\frac{27}{L_y^2} = \frac{75}{L_x^2}$$

$$L_x / L_y = \sqrt{75/27} = 5/3$$

Ответ:  $L_x / L_y = 5/3 = 1.67$  (2 балла)

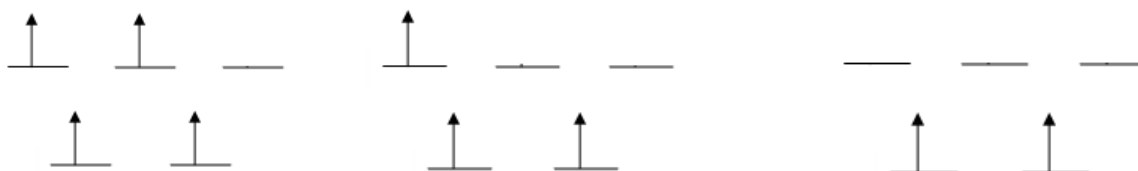
2.б. Приведите квантовые числа для любой другой пары вырожденных состояний в этом же ящике.

Например, (10,12) и (20,6) или (15,18) и (30,9) и т.д.

**(0.5 балла)**

3. Металл **М**, принадлежащий первому ряду переходных элементов, образует три соединения:  $K_4MO_4$ ,  $K_3MO_4$  и  $K_2MO_4$ , характеризующиеся магнитными моментами 4.7, 3.7 и 2.8 магнетонов Бора (в расчете на один атом **М**), соответственно. Определите металл **М** и нарисуйте схему распределения *d*-электронов **М** по орбиталям (с учетом их расщепления) для каждого соединения.

Металл – железо **(0.5 балла)**



$K_4FeO_4$

**(0.5 балла)**

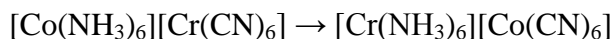
$K_3FeO_4$

**(0.5 балла)**

$K_2FeO_4$

**(0.5 балла)**

4. Пользуясь теорией кристаллического поля, оцените тепловой эффект реакции



Энергии расщепления *d*-орбиталей в ионах таковы:

$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	22900 $cm^{-1}$	$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$	21500 $cm^{-1}$
$[Cr(CN)_6]^{3-}$	26600 $cm^{-1}$	$[Co(CN)_6]^{3-}$	34800 $cm^{-1}$

Расчет:

$$\text{ЭСКП для } [Co(NH_3)_6]^{3+}: 22900 \cdot (-2/5 \cdot 6) = -54960 \text{ см}^{-1}$$

$$\text{ЭСКП для } [Cr(CN)_6]^{3-}: 26600 \cdot (-2/5 \cdot 3) = -31920 \text{ см}^{-1}$$

$$\text{ЭСКП для } [Cr(NH_3)_6]^{3+}: 21500 \cdot (-2/5 \cdot 3) = -25800 \text{ см}^{-1}$$

$$\text{ЭСКП для } [Co(CN)_6]^{3-}: 34800 \cdot (-2/5 \cdot 6) = -83520 \text{ см}^{-1}$$

$$\Delta H \approx (-25800 - 83520) - (-31920 - 54960) = -22440 \text{ см}^{-1}$$

Ответ:  $Q = 22440 \text{ см}^{-1}$  **(2 балла)**