

Задача 10-1 (20 баллов)

1. Используя формулы, приведенные в условии задачи, рассчитаем значение E_1 . Заряд ядра атома водорода составляет +1, тогда:

$$E_1 = \frac{E_0 1^2}{1^2} = E_0 = -\frac{m_e e^4}{8h^2 \varepsilon_0^2} = -\frac{9,1 \cdot 10^{-31} \cdot (1,6 \cdot 10^{-19})^4}{8 \cdot (6,626 \cdot 10^{-34})^2 \cdot (8,85 \cdot 10^{-12})^2} = -2,168 \cdot 10^{-18} \text{ Дж (1 балл)}$$

$$E_1 = -2,168 \cdot 10^{-18} \text{ Дж} \cdot 10^{-3} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = -1305 \text{ кДж/моль (0,5 балла)}$$

$$E_1 = \frac{-2,168 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}}{1,6 \cdot 10^{-19}} = -13,55 \text{ эВ (0,5 балла)}$$

2. Перейти на более высокий энергетический уровень электрон может только в случае, если ему будет сообщена дополнительная энергия, следовательно, при переходе с энергетического уровня с $n = 2$ на уровень с $n = 3$ электрон поглощает энергию. (1 балл)

Такому переходу соответствует энергия:

$$\Delta E = E_3 - E_2 = E_0 Z^2 \left(\frac{1}{n_3^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = -2,168 \cdot 10^{-18} \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{2^2} \right) = 3,011 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 1,882 \text{ эВ}$$

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$$

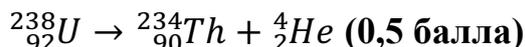
$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{3,011 \cdot 10^{-19}} = 6,602 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 660,2 \text{ нм (2 балла)}$$

3. Д (0,5 балла)

4. Энергия ионизации атома водорода будет соответствовать энергии, необходимой для удаления электрона в атоме водорода с энергетического уровня с $n = 1$ на уровень с $n = \infty$. Такому процессу соответствует энергия:

$$E_{\text{ион}} = E_{\infty} - E_1 = -E_1 = 1305 \text{ кДж/моль (2 балла)}$$

5. Гелий является продуктом альфа-распада радиоактивных ядер (0,5 балла), в частности ядер урана-238:



В результате такого радиоактивного распада образуются α -частицы, представляющие собой положительно заряженные ядра гелия. Учитывая состав клевеита, в нем возможно накопление достаточного для обнаружения количества гелия.

В эмиссионном спектре, как указано в условии задачи, максимальную интенсивность имеет линия с длиной волны 587,56 нм. Такой длине волны соответствует энергия:

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{587,56 \cdot 10^{-9}} = 3,383 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 2,11 \text{ эВ (1 балл)}$$

Определим энергии разрешенных переходов:

Переход	Энергия перехода
1s→2p	3,36·10 ⁻¹⁸ Дж
1s→3p	3,69·10 ⁻¹⁸ Дж
2s→3p	0,390·10 ⁻¹⁸ Дж
2p→3s	0,260·10 ⁻¹⁸ Дж
2p→3d	0,340·10 ⁻¹⁸ Дж

Следовательно, линия с длиной волны 587,56 нм, соответствующая $\Delta E = 3,383 \cdot 10^{-19}$ Дж, характеризует электронный переход 2p→3d. (2 балла)

6. БГВ (0,5·3=1,5 балла)

7. Электронная конфигурация атомов гелия в молекуле He₂ в возбужденном состоянии 1s² у одного атома и 1s¹2s¹ у второго атома. Соответственно, энергия электронного перехода 1s→2s в атоме гелия будет равна разности энергии молекулы He₂ в возбужденном состоянии и молекулы He₂ в основном состоянии (оба атома гелия имеют электронную конфигурацию 1s²).

Энергия перехода 1s→2s может быть получена из данных условия задачи:

$$\Delta E_{1s \rightarrow 2s} = 3,30 \cdot 10^{-18} \text{ Дж} = 20,625 \text{ эВ}$$

Энергия ионизации атома гелия соответствует разнице энергии молекулы He₂ в основном состоянии (оба атома гелия имеют электронную конфигурацию 1s²) и энергии молекулярного иона He₂⁺ в основном состоянии (один из атомов гелия электронную конфигурацию 1s² изменяет на электронную конфигурацию 1s¹, т.е. из основного энергетического состояния атома удаляется электрон, что и соответствует энергии ионизации). В условии сказано, что энергия молекулярного иона He₂⁺ на 4,0 эВ выше, чем энергия молекулы He₂ в возбужденном состоянии. Значение энергии 1s уровня можно принять за уровень отсчета энергии, т.е. за 0. Следовательно, энергия ионизации атома гелия:

$$E_{\text{ион}}(\text{He}) = E(\text{He}_2^+) - E(\text{He}_2 \text{ осн}) = (20,625 + 4,0) - 0 = 24,625 \text{ эВ (4 балла)}$$

Энергия ионизации соответствует процессу:

$$E_{\text{ион}} = E_{\infty} - E_1 = -E_1 = 24,625 \text{ эВ}$$

Тогда для атома гелия:

$$E_1 = -24,625 \text{ эВ}$$

Учитывая, что гелий – многоэлектронный атом, тогда:

$$E_1 = \frac{E_0 Z_{\text{эфф}}^2}{1^2}$$

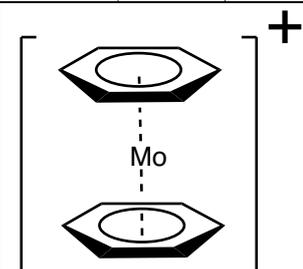
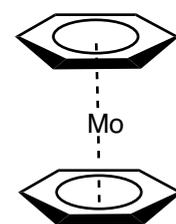
$$E_0 = -\frac{m_e e^4}{8h^2 \varepsilon_0^2}$$

$$-24,625 = -13,55 \cdot Z_{\text{эфф}}^2$$

$Z_{\text{эфф}} = 1,348$, что приблизительно на 33% меньше, чем заряд ядра атома гелия, равный +2. (3 балла)

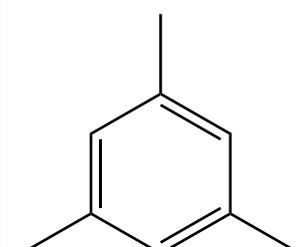
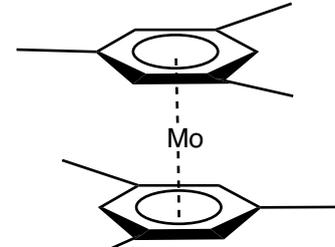
Задача 10-2 (20 баллов)

1) (6 баллов)

A	<i>Mo</i>	D	<i>AlCl₄⁻</i>
B	<i>C₆H₆ (бензол)</i>	E	<i>(NH₄)₂MoO₄</i>
C		F	

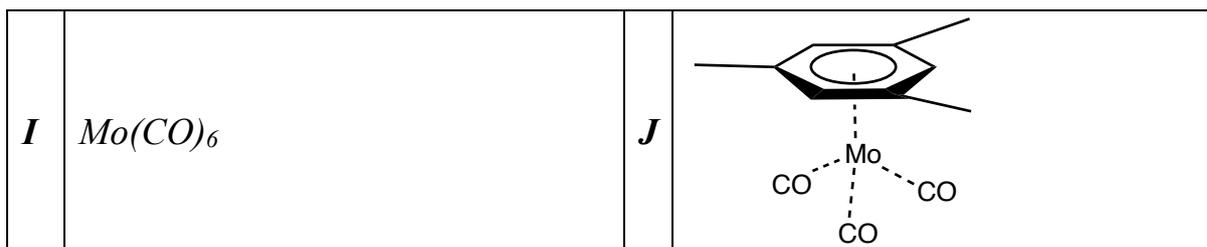
2) «Особый класс» - металлоцены, «сэндвичевые» соединения. (1 балл)

3) (2 балла)

G		H	
----------	---	----------	--

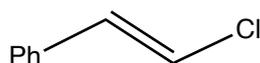
4) Тип реакции – обмен лигандов. (1 балл)

5) (2 балла)

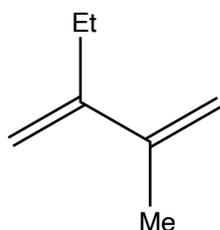
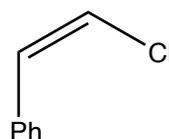


б) «Иной класс» - карбонилы (1 балл)

7) (7 баллов)



или



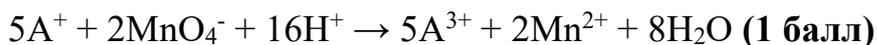
Задача 10-3 (20 баллов)

1. Из приведенных в условии значений электродных потенциалов, составляющих $E^\circ(A^+/A) = -0,336$ В и $E^\circ(A^{3+}/A) = 0,73$ В, следует, что взаимодействие с водой и разбавленными кислотами будет приводить к окислению металла А до степени окисления +1 (потенциал ниже нуля) (1 балл).

В общем виде уравнение взаимодействия А с разбавленной серной кислотой:



2. Окисление А в степень окисления +3 будет происходить в присутствии сильных окислителей, например, перманганат-ионов, на чем и основано перманганатометрическое определение содержания А. Тогда при титровании раствора соли металла А перманганатом в кислой среде будет протекать реакция:



Из условия известно, что на титрование раствора объемом $50,0$ см³, содержащего $133,1$ мг его нитрата, в кислой среде израсходовано $8,33$ см³ $0,12$ н. раствора перманганата калия. Рассчитаем химическое количество перманганата, израсходованного на титрование, учитывая, что $0,12$ н. раствор соответствует $0,024$ М раствору:

$$n(\text{KMnO}_4) = c \cdot V = 0,024 \cdot 8,33 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

Тогда

$$n(\text{A}^+) = \frac{5}{2} n(\text{KMnO}_4) = \frac{5}{2} \cdot 2 \cdot 10^{-4} \text{ моль} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

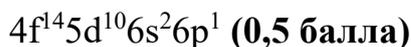
Тогда рассчитаем $A_r(\text{A})$, учитывая, что в раствор содержит нитрат ANO_3 :

$$n(\text{A}^+) = \frac{133,1 \cdot 10^{-3}}{A_r(\text{A}) + 62,01} = 5 \cdot 10^{-4}$$

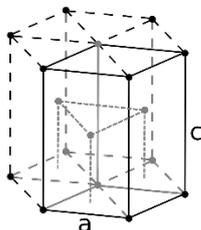
$$A_r(\text{Z}) = 204,3$$

Следовательно, Z – таллий (**3,5 балла**)

Электронное строение трех внешних электронных уровней атома таллия:



3. Элементарная ячейка при гексагональной упаковке атомов Б представляет собой гексагональную призму. Атомы металла находятся в вершинах двух оснований-шестиугольников, в их центрах, а также еще три атома находятся в центрах трех из шести треугольных призм.



Высота гексагональной призмы составляет 4 радиуса атома металла, следовательно: (**1 балл**)

$$c = 4 \cdot 1,3885 = 5,554 \text{ \AA}$$

В условии задачи указана плотность металла Б - $9,323 \text{ г/см}^3$. Плотность вещества можно рассчитать, зная массу ячейки и ее объем; приняв, что химическое количество Б составляет 1 моль:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{A_r(\text{X}) \cdot N(\text{X})}{N_A \cdot V_{\text{яч}}}$$

где $N(\text{Б})$ - число атомов металла, приходящихся на ячейку, $A_r(\text{Б})$ – относительная атомная масса Б.

Объем гексагональной призмы можно рассчитать, перемножив площадь основания призмы на ее высоту. Шестиугольник-основание гексагональной

призмы представляет собой шесть правильных треугольников, тогда объем гексагональной ячейки **(2 балла)**:

$$V_{\text{яч}} = S_{\text{осн}} \cdot h = \frac{3\sqrt{3}}{2} a^2 \cdot c$$

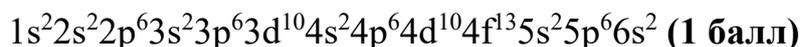
Число атомов, приходящихся на одну ячейку, включает три атома внутри ячейки, каждый из атомов в центре оснований, принадлежащий двум соседствующим ячейкам, и каждый атом в вершине основания, принадлежащий шести соседствующим ячейкам. **(2 балла)**

Следовательно, можно рассчитать $A_r(\text{Б})$, переведя при этом ангстремы в сантиметры, поскольку плотность вещества в условии задана в г/см^3 :

$$\begin{aligned} A_r(X) &= \frac{\rho \cdot N_A \cdot V_{\text{яч}}}{N(X)} \\ &= \frac{9,323 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot \left(\frac{3\sqrt{3}}{2} (3,538 \cdot 10^{-10} \cdot 10^2)^2 \cdot 5,554 \cdot 10^{-10} \cdot 10^2 \right)}{\left(3 + 2 \cdot \frac{1}{2} + 12 \cdot \frac{1}{6} \right)} \\ &= 168,96 \end{aligned}$$

Следовательно, X – тулий **(3 балла)**.

4. Электронное строение атома тулия:



Наиболее устойчивая степень окисления Б равна +3 **(0,5 балл)**, что связано с тем, что для лантаноидов характерен переход одного 4f электрона на 5d с последующей потерей трех электронов $(5d^1 6s^2)$ **(0,5 баллов)**. Остальные f-электроны экранируются электронами внешнего и предвнешнего слоя, поэтому слабо влияют на химические свойства, обуславливая сходство этих элементов.



Растворимые соли тулия практически не подвержены гидролизу **(0,5 балла)**, благодаря большому размеру иона **(0,5 балла)**.

6. Соединение В – смешанный оксид TlTmO_2 **(0,5 балла)** – тулат таллия **(0,5 балла)**.

Задача 10-4 (20 баллов)

1. При добавлении CaF_2 к воде устанавливается равновесие, характеризующее переход незначительной части соли в растворенное состояние:



В присутствии в системе ионов H^+ протекает реакция образования малодиссоциирующей HF :



Чем ниже pH , тем больше концентрация H^+ , тем большее количество F^- связывается в HF , что приводит к смещению равновесия (1) в сторону продуктов реакции, увеличивая, тем самым, растворимость CaF_2 . **(1 балл)**

2. Произведение растворимости – константа равновесия процесса (1), соответственно, для ее наиболее точного расчета необходимо использовать данные с минимальным влиянием pH среды на равновесную концентрацию ионов F^- . Из представленного графика очевидно, что в нейтральной среде концентрация ионов Ca^{2+} в растворе составляет $8,50 \text{ мг/дм}^3$. Это значение соответствует равновесной концентрации ионов Ca^{2+} , перешедших в раствор в результате установившегося равновесия (1). Переведем эту величину в размерность моль/ дм^3 :

$$[\text{Ca}^{2+}] = 8,50 \cdot 10^{-3} \text{ г/дм}^3 = 8,50 \cdot 10^{-3} / 40,08 = 2,121 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

$$K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2) = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = (2,121 \cdot 10^{-4}) \cdot (2 \cdot 2,121 \cdot 10^{-4})^2 = 3,82 \cdot 10^{-11} \text{ (4 балла)}$$

Для расчета константы диссоциации плавиковой кислоты необходимо использовать данные для минимальных значений pH . Диссоциацию плавиковой кислоты характеризует равновесие:



$$K_{\text{дисс}} = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]}$$

Рассмотрим точку на графике, соответствующую $\text{pH} = 2$. В этой точке:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 54,51 \cdot 10^{-3} \text{ г/дм}^3 = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$$

$$[\text{H}^+] = 0,01 \text{ моль/дм}^3$$

Как было рассчитано ранее $K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2) = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 3,82 \cdot 10^{-11}$, причем значение этой константы постоянно при любых значениях pH , следовательно, используя $K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2)$, определим равновесную концентрацию F^- в растворе при $[\text{Ca}^{2+}] = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$

$$[F^-] = 1,68 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

Для расчета $K_{\text{дисс}}(\text{HF})$ необходимо рассчитать равновесную концентрацию HF. Для этого нужно учесть соблюдение материального баланса. Исходя из равновесия (1) в общем случае, $[F^-] = 2[\text{Ca}^{2+}]$, а учитывая, что часть ионов F^- связывается в HF, то:

$$[F^-] + [\text{HF}] = 2[\text{Ca}^{2+}]$$

$$1,68 \cdot 10^{-4} + [\text{HF}] = 2 \cdot 1,36 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{HF}] = 2,55 \cdot 10^{-3}$$

Тогда константа диссоциации HF:

$$K_{\text{дисс}} = [H^+][F^-]/[\text{HF}] = 0,01 \cdot 1,68 \cdot 10^{-4} / 2,55 \cdot 10^{-3} = 6,59 \cdot 10^{-4} \text{ (6 баллов)}$$

3. Добавляемая азотная кислота расходуется на связывание ионов F^- в HF и на создание определенного уровня pH. При значении $\text{pH} = 3$, т.е. $[H^+] = 0,001$ моль/дм³, из данных графика равновесная концентрация $[\text{Ca}^{2+}] = 15,83 \cdot 10^{-3}$ г/дм³ = $3,95 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, следовательно,

$$[F^-] + [\text{HF}] = 2[\text{Ca}^{2+}] = 7,90 \cdot 10^{-4}$$

Тогда, зная константу диссоциации HF:

$$6,59 \cdot 10^{-4} = 0,001 \cdot [F^-]/[\text{HF}]$$

Решая систему из двух последних уравнений, получаем:

$$[\text{HF}] = 4,76 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3,$$

В суспензии 1 дм³ добавленная азотная кислота:

$$n(\text{HNO}_3) = n(\text{HF}) + n(\text{H}^+) = 4,76 \cdot 10^{-4} + 0,001 = 1,476 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$V(\text{HNO}_3) = 1,476 \cdot 10^{-3} / 5 = 2,95 \cdot 10^{-4} \text{ дм}^3 = 0,295 \text{ см}^3 \text{ (4 балла)}$$

4. При значении $\text{pH} = 4,5$ равновесная концентрация в растворе $[\text{Ca}^{2+}] = 8,82 \cdot 10^{-3}$ г/дм³ = $2,20 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Зная $K_{\text{сп}}(\text{CaCO}_3) = 4,92 \cdot 10^{-9}$, рассчитаем равновесную концентрацию $[\text{CO}_3^{2-}]$ в растворе:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 4,92 \cdot 10^{-9} / 2,20 \cdot 10^{-4} = 2,24 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$$

В растворе после насыщения углекислым газом также устанавливаются равновесия:



$$K_a(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot K_a(\text{HCO}_3^-) = [\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]^2 / [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

$$4,3 \cdot 10^{-7} \cdot 4,7 \cdot 10^{-11} = 2,24 \cdot 10^{-5} \cdot [\text{H}^+]^2 / 0,0345$$

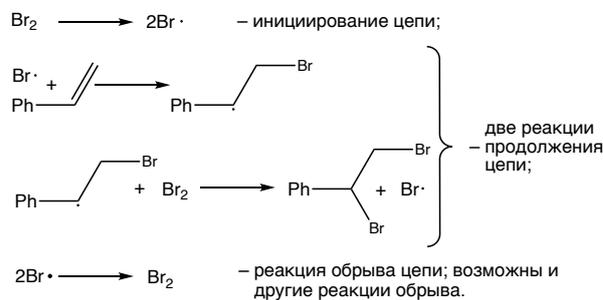
$$[\text{H}^+] = 1,76 \cdot 10^{-7}$$

$$\text{pH} = 6,75 \text{ (4 балла)}$$

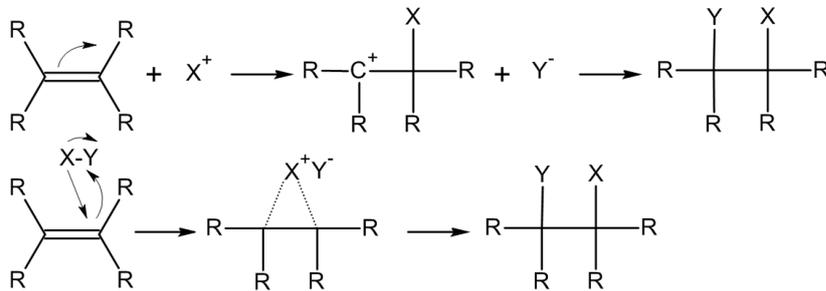
Задача 10-5 (20 баллов)

1. Для фотоиндуцируемой реакции необходимо наличие света строго определенной длины волны. (3 балла)

2 (3 балла)



3. (3 балла)



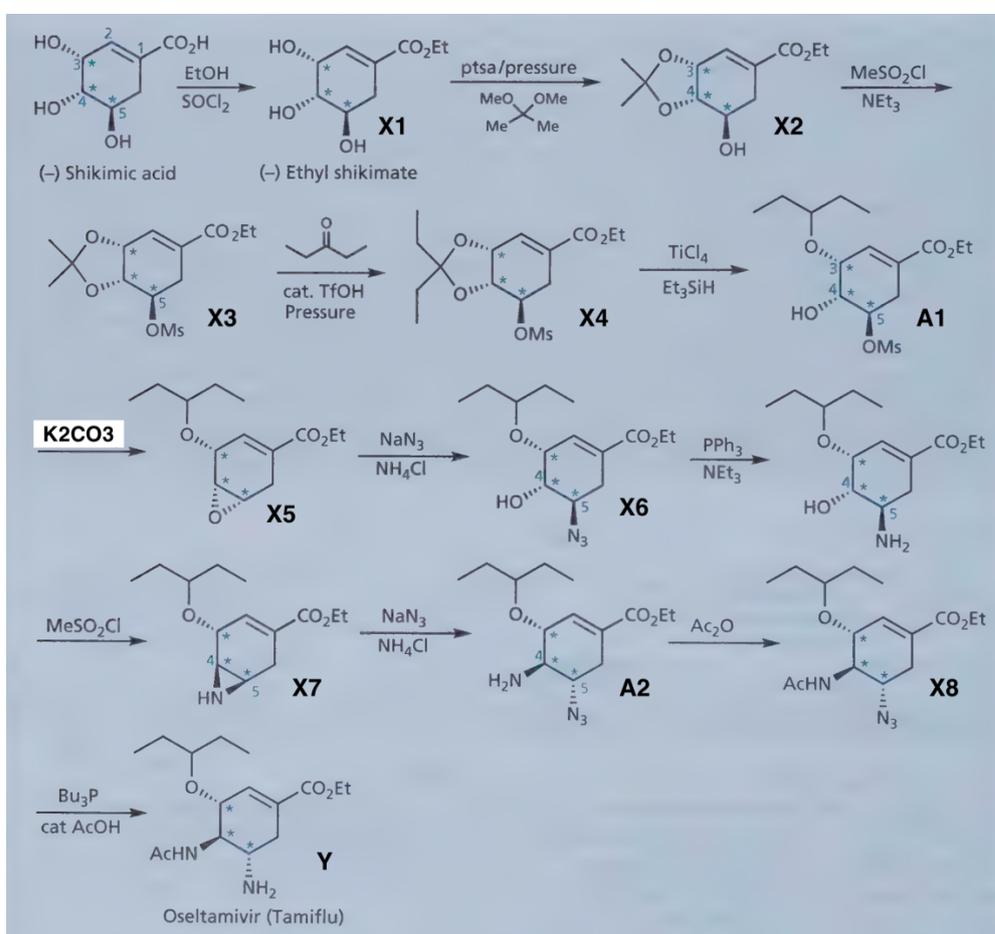
4. Рассчитаем какой должна быть максимальная интенсивность падающего на кювету света указанной длины волны (квант/сек), чтобы скорость фотохимической реакции в ней (за счет света прибора) составляла не более 1% от начальной скорости темновой реакции.

Начальная скорость реакции $v_0 = kC_0$, где $k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = 7,7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, начальная концентрация $C_0 = \frac{2,00}{300} \cdot 1 = 6,67 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$. Тогда начальная скорость реакции $v_0 = 5,13 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3 \cdot \text{с}$, что соответствует уменьшению за 1 секунду количества брома в объеме кюветы на $5,13 \cdot 10^{-6} \cdot 3 \cdot 10^{-3} = 1,54 \cdot 10^{-8} \text{ моль} = 1,54 \cdot 10^{-8} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 9,27 \cdot 10^{15}$ молекул Br_2 .

Поскольку реакция цепная, такой скорости исчезновения исходного брома соответствует скорость генерирования радикалов брома (в темновой реакции), равной $9,27 \cdot 10^{12}$ радикалов/с, что соответствует фотоиндуцируемой диссоциации $4,64 \cdot 10^{12}$ молекул брома в секунду. Следовательно, в фотоиндуцируемой реакции скорость расходования брома должна быть не более $4,64 \cdot 10^{10} =$ молекул/с. А так как для каждого кванта света статистическая вероятность взаимодействия фотона с веществом составляет 0,03 %, то на кювету должно падать в секунду не более $4,64 \cdot 10^{10} / 3 \cdot 10^{-4} = 1,55 \cdot 10^{14}$ квантов света. (11 баллов)

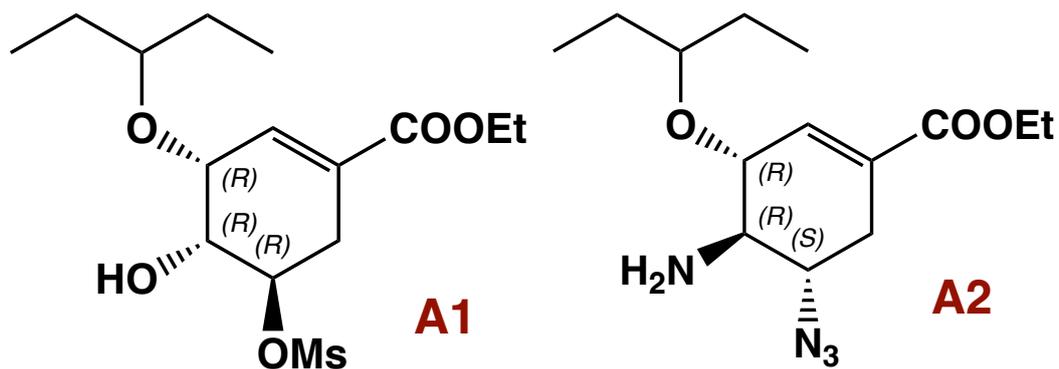
Задача 10-6 (20 баллов)

1.



(9 баллов);

2. (4 балла)



3. Механизм раскрытия оксиранового цикла реакцией нуклеофильного замещения (3 балла)

4. Компонент Илька – уксусный ангидрид, вещество **E** – кетен, вещество **Z** – метан. (4 балла)