

10 класс

Задача 10–1 (20 баллов)

В 1913 году Нильсом Бором была предложена модель строения атома, в которой отрицательно заряженный электрон, расположенный на определенном энергетическом уровне, вращается вокруг положительно заряженного ядра, не излучая при этом энергию. Для электронов разрешены только уровни с определенными значениями энергии – те, при нахождении на которых момент импульса электрона равен целому значению постоянных Планка h . Переход электрона с одного уровня на другой возможен только с испусканием или поглощением энергии. Экспериментальное подтверждение теории Бора получила в объяснении с ее помощью эмпирической (не подкрепленной теорией) формулы Ридберга, которая описывает длины волн в спектрах излучения атомов химических элементов. Наиболее точные результаты теория Бора дает для атома водорода, однако сталкивается с трудностями при объяснении спектров тяжелых атомов.

1. Приведите значение энергии (в Дж, кДж/моль и в эВ) энергетического уровня с $n = 1$ в атоме водорода. (2 балла)

2. Рассчитайте длину волны (нм) фотона, сопровождающего переход электрона в атоме водорода с энергетического уровня с $n = 2$ на уровень с $n = 3$. Укажите, испускает или поглощает энергию электрон при таком переходе. (3 балла)

3. Выберите верный ответ. На рисунке представлен фрагмент эмиссионного спектра водорода.



Длина волны, нм

Цвет линии в спектре водорода, соответствующей переходу электрона с энергетического уровня с $n = 2$ на уровень с $n = 3$: (0,5 балла)

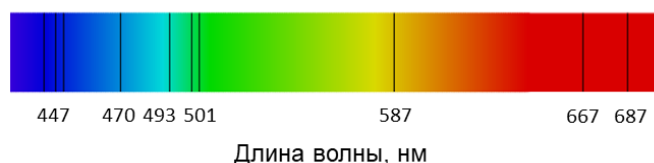
А) темно-синий; Б) фиолетовый; В) сиреневый; Г) голубой; Д) красный.

4. Рассчитайте энергию ионизации (кДж/моль) атома водорода. (2 балла)

В настоящее время теорию Бора заменила значительно более точная квантовомеханическая модель атома. Тем не менее, представлений теории Бора для рассмотрения на примитивном уровне процессов, происходящих в простейших атомах, достаточно. В атомах, содержащих больше, чем один электрон, вместо заряда ядра используется эффективный заряд $Z_{\text{эфф}}$, учитывающий, что каждый электрон в атоме частично экранируется от ядра остальными электронами атома.

Простейшим многоэлектронным атомом является атом гелия. В атоме гелия разрешены электронные переходы $1s \rightarrow 2p$, $1s \rightarrow 3p$, $2s \rightarrow 3p$, $2p \rightarrow 3s$, $2p \rightarrow 3d$. Как известно, гелий относится к благородным газам, которые в химическое взаимодействие вступают очень неохотно. В частности, молекула He_2 крайне неустойчива. Химическая связь в такой молекуле может реализоваться только в случае, когда один из атомов гелия переходит из основного энергетического состояния в возбужденное энергетическое состояние. По сравнению с молекулой He_2 относительно устойчив молекулярный ион He_2^+ , в котором оба атома находятся в основном энергетическом состоянии. Энергия молекулярного иона He_2^+ в основном состоянии на 4,0 эВ выше, чем энергия молекулы He_2 в возбужденном состоянии.

Гелий был открыт в конце XIX века при изучении спектра поглощения газа, извлеченного из минерала клевеита, состоящего в основном из оксидов урана, свинца и тория. На рисунке изображен фрагмент спектра поглощения гелия. Наибольшую интенсивность в спектре имеет линии с длиной волны 587,56 нм.



5. Приведите хотя бы одно уравнение реакции, объясняющее, почему гелий содержится в минерале клевеите. Рассчитайте энергию (эВ) фотона, соответствующего линии в эмиссионном спектре гелия, обладающей максимальной интенсивностью. Основываясь на приведенных значениях энергии энергетических уровней атома гелия, определите, какой из электронных переходов соответствует данной линии. (4 балла)

Энергетический уровень	1s	2s	2p	3s	3p	3d
Значение энергии E , 10^{-18} Дж	0,0	3,30	3,36	3,62	3,69	3,70

6. Выберите верный ответ для каждого из трех утверждений.

Электронная конфигурация атомов гелия при диссоциации молекулы He_2 в основном состоянии:

А) только $1s^1$; Б) только $1s^2$; В) $1s^1$ и $1s^2$; Г) $1s^2$ и $1s^1 2s^1$; Д) только $1s^1 2s^1$.
(0,5 балла)

Электронная конфигурация атомов гелия при диссоциации молекулы He_2 в возбужденном состоянии:

А) только $1s^1$; Б) только $1s^2$; В) $1s^1$ и $1s^2$; Г) $1s^2$ и $1s^1 2s^1$; Д) только $1s^1 2s^1$.
(0,5 балла)

Электронная конфигурация атомов гелия при диссоциации молекулярного иона He_2^+ в основном состоянии:

А) только $1s^1$; Б) только $1s^2$; В) $1s^1$ и $1s^2$; Г) $1s^2$ и $1s^1 2s^1$; Д) только $1s^1 2s^1$.
(0,5 балла)

7. Рассчитайте энергию ионизации атома гелия из основного энергетического состояния. Рассчитайте эффективный заряд, действующий на 1s-электрон в атоме гелия, основываясь только на данных, имеющихся в условии задачи. (7 баллов)

Справочные данные:

$$E_0 = -\frac{m_e e^4}{8h^2 \epsilon_0^2}; E_n = \frac{E_0 Z^2}{n^2} \text{ (для одноэлектронного атома), } E_n = \frac{E_0 Z_{\text{эфф}}^2}{n^2} \text{ (для многоэлектронного атома),}$$

скорость света в вакууме $c = 3 \cdot 10^8$ м/с; E_n – энергия n-ного энергетического уровня, Z – заряд ядра, $Z_{\text{эфф}}$ – эффективный заряд ядра, $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж/с; ϵ_0 – электрическая постоянная, $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; m_e – масса электрона, $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31}$ кг; e – заряд электрона, $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл. Энергия ионизации – наименьшая энергия, необходимая для удаления электрона от свободного атома в его основном энергетическом состоянии на бесконечно большое расстояние от ядра.

Задача 10–2 (20 баллов)

Первым примером получения «особого класса» соединений с металлом **A** был продемонстрирован в 1956 году немецкими химиками Эрнстом Фишером и Отмаром Шталем. Нагревание при 120 °С в течение 15 часов в металлической запаянной трубке порошка хлорида металла **A** (масса массовая доля металла – 35,1 %) с тонкоизмельченным алюминием и жидким органическим веществом **B** – родоначальником отдельного класса органических соединений.

Полученный после охлаждения остаток растворили в бензоле, фильтровали от непрореагировавших компонентов, темный фильтрат (содержащий однозарядный комплексный катион **C** и однозарядный тетраэдрический анион **D**) насыщали водным раствором аммиака. При этом в системе происходила реакция диспропорционирования **C** на вещества **E** и **F** (массовая доля азота в **E** – 14,29 %) и раствор приобретал зеленый цвет. Смесь снова фильтровали от нерастворимого в данной среде неорганического вещества **E**, отделяли органическую фазу, из которой в дальнейшем удаляли растворитель. В результате данных операций были получены зеленые кристаллы **F** (массовая доля металла – 38,08 %), при этом частицы в составе **C** и **F** обладает осью симметрии шестого порядка.

1. Расшифруйте вещества и химические превращения, описанные в данной задаче. (6 баллов)

2. Как называется «особый класс» соединений? (1 балл)

Ограничением данного метода явилось то, что только очень небольшое количество гомологов **B** могло вступать в реакции данного вида. Более простой способ синтеза соединений «особого класса» (который позволил получить значительно больший спектр соответствующих производных) был предложен относительно недавно (2001 г.) и назван метатезисом аренов. В этой реакции исходное вещество **F** напрямую вступало в реакцию с **G** (гомолог **B**) при нагревании до 160 °С в течение 48 часов. В результате данной реакции образовывалось вещество **H** (массовая доля металла – 28,56 %).

3. Определите формулу веществ **G и **H**. (2 балла)**

4. Каким типом реакции является реакция превращения **F в **H**? (1 балл)**

Гибридные производные «особого класса» соединений с «иным классом» соединений можно получить при смешении **I** (простейший представитель «иного класса» соединений на основе металла **A**) и **G** (массовая доля углерода – 90,0%). Полученное вещество **J** (массовая доля металла – 32,0%) обладает осью симметрии третьего порядка и тетраэдрической геометрией.

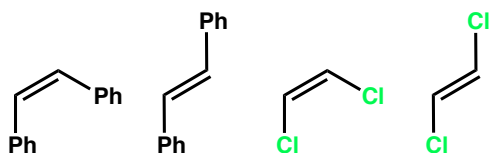
5. Определите формулу веществ **I и **J**. (2 балла)**

6. Как называется иной класс соединений? (1 балл)

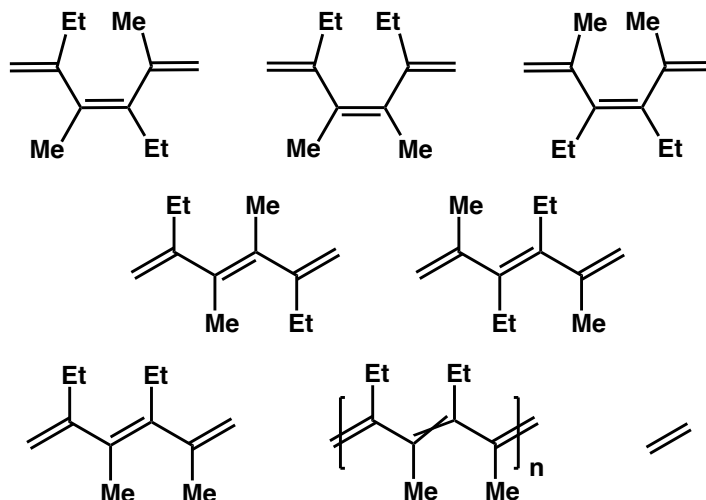
Соединения **F** и **J**, как и многие другие соединения на основе металла **A**, в значительной степени востребованы в области органического катализа. Ряд таких производных катализирует реакцию метатезиса олефинов – реакции перераспределения заместителей в молекулах алкенов путем разрыва и образования новых двойных связей между фрагментами молекул.

7. Ниже приведены продукты реакций метатезиса неизвестного алкена и диена. Определите структуры алкена и диена и поясните, каким образом образовался каждый набор соединений. (7 баллов)

Продукты метатезиса алкена



Продукты метатезиса диена



Задача 10–3 (20 баллов)

Мягкий серебристо-белый металл **A** легко окисляется кислородом воздуха ввиду своей высокой химической активности. Соединения металла **A**, особенно растворимые в воде, высокотоксичные. В растворенном виде соединения металла **A** количественно могут быть определены различными методами, в том числе с помощью титрования. На титрование раствора объемом 50,0 см³, содержащего 133,1 мг нитрата металла **A**, расходуется 8,33 см³ 0,12 н. раствора перманганата калия.

1. Основываясь на значения стандартных электродных потенциалов, составляющих $E^\circ(A^+/A) = -0,336 \text{ В}$ и $E^\circ(A^{3+}/A) = 0,73 \text{ В}$, определите в какой степени окисления будет входить **A** в продукт его взаимодействия с разбавленной серной кислотой. Запишите в общем виде уравнение реакции **A** с разбавленной серной кислотой. (1,5 балла)

2. Запишите уравнение реакции, протекающей при титровании раствора нитрата металла **A** раствором перманганата в кислой среде в ионном виде. Расчетom установите металл **A**. Приведите электронное строение атома **A**. (5 баллов)

Незначительное нагревание смеси металлов **A** и **B** в присутствии кислорода при определенном давлении приводит к образованию кислородсодержащего соединения **B**, в котором **A** и **B** проявляют свои наиболее устойчивые степени окисления. Металл **B** расположен в том же периоде, что и металл **A**, причем названия двух металлов схожи. Металл **B** легко режется ножом ($\rho = 9,323 \text{ г/см}^3$), реагирует с водой с выделением водорода и образованием гидроксида, на воздухе быстро тускнеет за счет образования оксидной пленки. **B** характеризуется гексагональным типом кристаллической решетки, в которой параметр a (ребро основания гексагональной призмы) равен 3,538 Å.

3. Рассчитайте высоту гексагональной призмы, составляющей элементарную ячейку **B**, если металлический радиус атома **B** составляет 1,3885 Å. Расчетom установите металл **B**. (8 баллов)

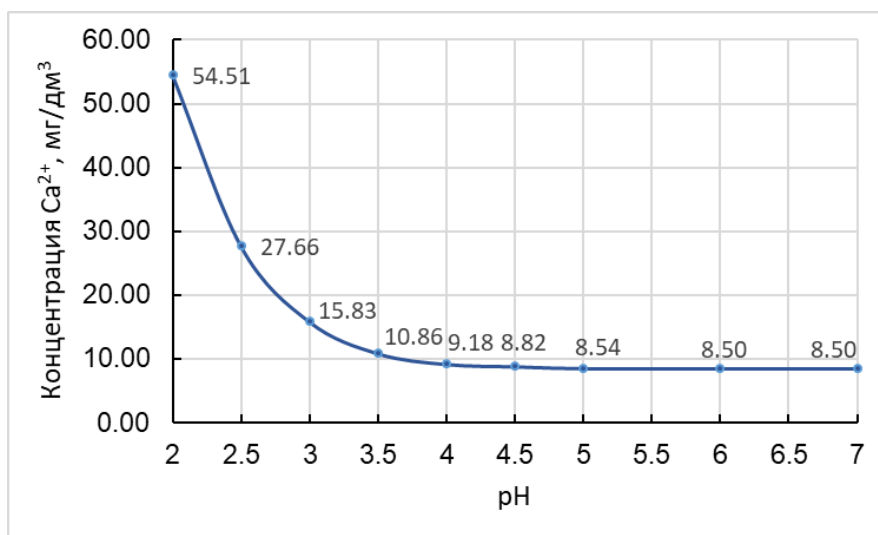
4. Приведите электронное строение атома **B**. Предположите наиболее устойчивую степень окисления **B** в его соединениях, ответ кратко поясните. (2 балла)

5. Запишите уравнения реакции **B** с кислородом воздуха; водой; разбавленной серной кислотой. Предположите, будет ли гидролизироваться продукт взаимодействия **B** с разбавленной серной кислотой, свой ответ кратко поясните. (2,5 балла)

6. Приведите химическую формулу соединения **B**, предположите, какое название оно должно иметь. (1 балл)

Задача 10–4 (20 баллов)

Фторид кальция – малорастворимое вещество. При добавлении CaF_2 к воде в растворенную форму переходит лишь незначительная его часть. Однако растворимость фторида кальция увеличивается при понижении pH раствора. Наглядно этот эффект демонстрирует график зависимости концентрации ионов Ca^{2+} в растворе над осадком CaF_2 от значения pH раствора (значение pH раствора изменяли за счет аккуратного добавления к нему азотной кислоты).



1. Приведите необходимые схемы реакций, объясняющие повышение растворимости фторида кальция при низких значениях pH. Кратко поясните причину повышения растворимости. (2 балла)

2. На основании имеющихся численных данных рассчитайте значение произведения растворимости фторида кальция и константу диссоциации плавиковой кислоты. (10 баллов)

3. Рассчитайте, чему равен объем (см^3) 5 М раствора азотной кислоты, который добавили к суспензии CaF_2 в воде объемом 1000 см^3 , если после этого значение pH суспензии стало равно 3. Изменением общего объема смеси при добавлении кислоты можно пренебречь. (4 балла)

Суспензия фторида кальция в воде, значение pH которой доведено азотной кислотой до 4,5, насытили углекислым газом. Значение pH полученной смеси постепенно увеличивали, добавляя к ней щелочь. В результате повышения pH начал образовываться осадок карбоната кальция.

4. Рассчитайте значение pH смеси в момент начала образования осадка CaCO_3 , если $K_a(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,3 \cdot 10^{-7}$, $K_a(\text{HCO}_3^-) = 4,7 \cdot 10^{-11}$, $K_{sp}(\text{CaCO}_3) = 4,92 \cdot 10^{-9}$, а растворимость CO_2 в воде в условиях эксперимента составляла $0,0345 \text{ моль/дм}^3$. (4 балла)

Задача 10–5 (20 баллов)

Отличительная черта новых моделей спектрофотометров заключается в возможности изучения кинетики химических реакций (кинетические исследования проводят, регистрируя изменения интенсивности света с заданной длиной волны, прошедшего через кювету с исследуемым раствором). При слишком маленькой интенсивности света, как правило, используют очень чувствительный детектор, а при использовании простого и недорогого детектора – регистрируют лишь большие интенсивности. Отметим, что именно тогда падающий на кювету свет сможет вмешаться в ход протекания реакции по причине инициирования фотоиндуцируемого распада исследуемого вещества.

В настоящее время физикохимии предъявляют к спектрофотометрическому оборудованию следующее требование: прибор не должен мешать измерению кинетики темновой реакции, даже если она цепная (например, реакция бромирования алкенов). Из чего следует, что скорость фотоиндуцируемой реакции должна быть по крайней мере в 100 раз меньше начальной скорости темновой реакции.

1. Чем отличается фотоиндуцируемая реакция от темновой? (3 балла)

2. Приведите полный механизм фотоиндуцируемой реакции бромирования (на примере реакции бромирования стирола). (3 балла)

Известно, что реакции бромирования алкенов протекают как по темновому, так и по фотоиндуцируемому механизмам. Наблюдая за темновой реакцией по бром в максимуме его поглощения при $\lambda = 450$ нм, $\varepsilon = 300$ дм³/(моль·см) при начальном оптическом поглощении $A = 2,00$; при 20 °С длина цепи фотоиндуцируемой реакции равна 1000; при большом избытке алкена реакция имеет 1-й порядок по бром ($t_{1/2} = 15$ мин); объем раствора в кювете при этом равен 3 см³, толщина кюветы – 1 см.

3. Приведите Ad_{E2} механизм реакции бромирования стирола. (3 балла)

4. Рассчитайте, какова должна быть максимальная интенсивность падающего на кювету света указанной длины волны (квант/сек). Примите, что статистическая вероятность взаимодействия фотона с веществом составляет 0,03 %. (11 баллов)

Справочные данные:

Закон Бугера-Ламберта-Бера

$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} l C$, где:

A_{λ} – оптическая плотность при длине волны λ ,
 ε_{λ} – коэффициент молярной экстинкции,
 l – толщина светопоглощающего слоя,
 C – концентрация раствора (моль/дм³).

Уравнение скорости реакции 1-го порядка

$v = k_1 C$, где:

v – скорость реакции,
 k_1 – константа скорости реакции 1-го порядка,
 C – концентрация раствора (моль/дм³).

Период полупревращения реагента для реакций 1-го порядка

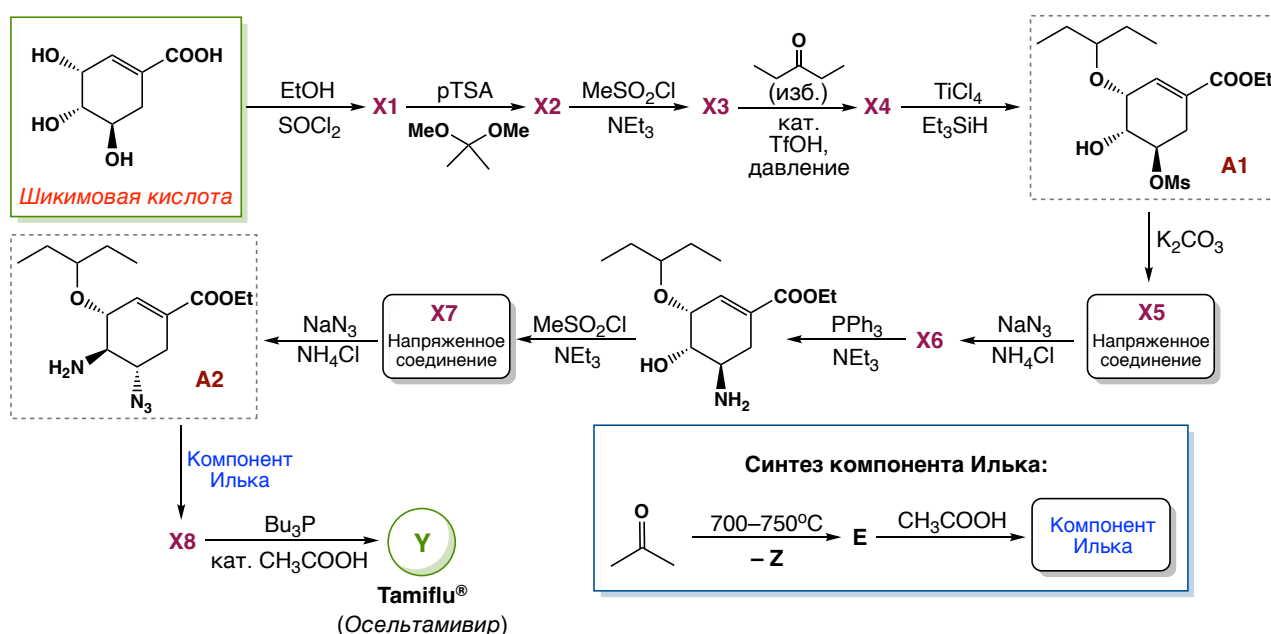
$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$, где:

$t_{1/2}$ – период полупревращения реагентов,
 k_1 – константа скорости реакции 1-го порядка.

Задача 10–6 (20 баллов)

Тринадцать миллиардов швейцарских франков: именно такую внушительную сумму принесли продажи противовирусного препарата **Tamiflu®** с момента его появления на рынке лекарств в 1999 году. Оценить же чистую прибыль швейцарского фармацевтического концерна «Roche», производителя чудо-средства, в точности не представляется возможным...

А началась вся эта история в 1996 году, когда фармацевтическая компания «Roche» приобрела у фармацевтической компании «Gilead» лицензию на препарат *осельтамивир*. Изначально этот препарат предназначался для лечения гриппа и относился к группе эффективных ингибиторов, блокирующих репликацию вирусов гриппа типов А и В. За вещество **Y** (**Tamiflu®**), полученное в результате реализации довольно непростой синтетической схемы (см. рисунок ниже), «Roche» заплатила «Gilead» 50 миллионов долларов, согласившись к тому же выплачивать от 14 до 22 % доходов от будущих продаж, в зависимости от их объема.



1. Приведите структуры соединений **X1–X8** и **Y**, указанные в схеме синтеза противовирусного препарата **Tamiflu®**, принимая во внимание результаты элементного анализа соединения **X4** ($w(\text{C})=51,71\%$; $w(\text{H})=6,94\%$; $w(\text{O})=32,14\%$; $w(\text{S})=9,20\%$). (9 баллов)

2. Укажите конфигурацию стереоцентров в структурах **A1** и **A2**. (4 балла)

3. Приведите механизм реакции превращения соединения **X5** в **X6**. (3 балла)

4. Установите структуру компонента Илька, а также промежуточного и побочного соединений из схемы его получения, если известно, что продукт пиролиза ацетона – соединение **E**, побочный продукт **Z** и сам компонента Илька имеют исключительно 1 сигнал в ^1H ЯМР спектре. Родоначальником какого класса соединений является вещество **E**? (4 балла)