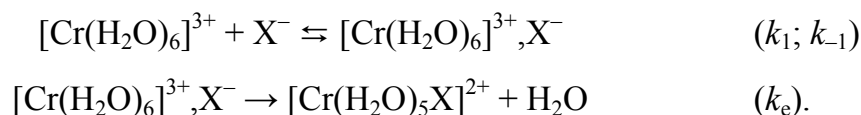


РАЗДЕЛ V. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Обычно реакции аниции (анионного обмена) протекают через образование ионной пары (ИП) по механизму S_N2 (I):



Как правило, $k_e = (1 \div 6) \cdot 10^{-6}$, однако для лигандов сильного поля и комплексов Co^{3+} $k_e = (1 \div 5) \cdot 10^{-3}$. Для объяснения такого несоответствия был предложен механизм S_N1 (II), включающий две обратимые стадии с константами скорости $(k_e; k_{-e})$ и $(k_a; k_{-a})$.

Для реакции аниции $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_5]^{2-} + \Gamma^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{CN})_5\Gamma]^{3-} + \text{H}_2\text{O}$ ($K_C = 41.3$; 25°C) были получены значения экспериментальных констант скорости (k) при $C([\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_5]^{2-}) \gg C(\Gamma^-)$ и выражения для k :

$C(\Gamma^-)$, моль/л	0	0.2	0.4	1.0
$k \cdot 10^5$, с^{-1}	0.740	6.64	12.1	26.5

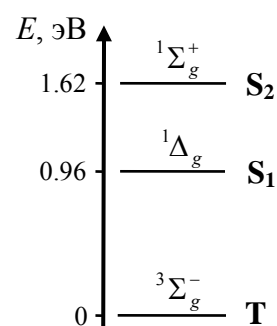
$$k = \frac{k_e \cdot C(\Gamma^-) + k_{-e} \cdot k_{-a} / k_a}{k_{-e} / k_a + C(\Gamma^-)}, \quad (1)$$

$$\frac{1}{k - k_{-a}} = \frac{1}{k_e - k_{-a}} + \frac{k_{-e} / k_a}{(k_e - k_{-a}) \cdot C(\Gamma^-)}. \quad (2)$$

1. Для механизма I выведите кинетическое уравнение и выражение для экспериментальной константы скорости k , считая концентрацию ионной пары стационарной.
2. Предложите механизм II для реакции аниции $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_5]^{2-}$.
3. Проанализируйте уравнение (1) и установите значение k_{-a} .
4. Изобразите график зависимости $\frac{1}{k - k_{-a}} = f\left(\frac{1}{C(\Gamma^-)}\right)$ и укажите, как по нему вычислить k_e и k_{-e} / k_a .
5. Используя $C(\Gamma^-) = 0.2$ и 1.0 , вычислите k_e и k_{-e} / k_a .
6. Вычислите константу равновесия (K_C) аниции и сравните с приведенной в условии. Рассчитайте ΔG° аниции.
7. Вычислите концентрации комплексов кобальта в равновесном растворе, если исходные концентрации $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_5]^{2-}$ и Γ^- составляют 0.1 моль/л.

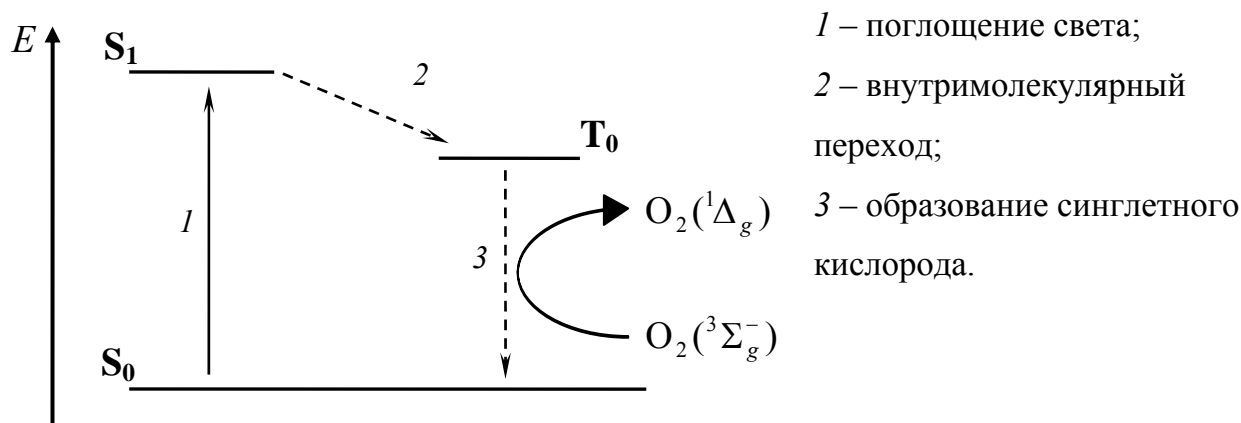
Задача 2

Молекулярный кислород O_2 является одним из очень немногих примеров двухатомных молекул с отличным от нуля полным спином ($S = 1$) в основном *триплетном* (**T**) электронном состоянии $^3\Sigma_g^-$. (Использованы общепринятые символы электронных состояний двухатомных молекул. Для Вас важен только левый верхний индекс, означающий число $2S + 1$ (*мультиплетность* состояния), где S – полный спин молекулы. При $S = 0$ индекс равен 1 (*синглетное* состояние, обозначается буквой **S**, которую не надо смешивать с квантовым числом S), а при $S = 1$ индекс равен 3 (*триплетное* состояние, **T**). На остальную часть символа не следует обращать внимание.) Ближайшие два возбужденных долгоживущих состояния (см. рисунок) являются *синглетными* (**S**), т.е. характеризуется полным спином $S = 0$. Особенно большим временем жизни (около 45 мин), достаточным для участия синглетного кислорода в химических реакциях, обладает состояние $^1\Delta_g$. Синглетный кислород содержится в качестве одного из биологически вредных веществ в фотохимическом смоге.



1. А) Заполните в листе ответов диаграммы молекулярных орбиталей электронами с указанием ориентации их спинов («↑», «↓») для обычного (триплетного) O_2 и двух видов синглетного O_2 . Примите во внимание, что в молекуле $O_2(^1\Sigma_g^+)$ два наиболее удаленных электрона занимают те же разрыхляющие π -орбитали, что и в молекуле $O_2(^3\Sigma_g^-)$. В) Какие частицы парамагнитны, а какие диамагнитны?

В фотохимии облучение светом используют в качестве способа активации молекул для инициирования химических процессов. Некоторые вещества, называемые фотосенсибилизаторами (ФС), способны при поглощении фотона переходить из основного **S**₀ (см. диаграмму Яблонского для ФС на нижеприведённом рисунке) в возбужденное состояние **S**₁, которое путем внутримолекулярного перехода может превратиться в другое возбуждённое состояние **T**₀. В свою очередь состояние **T**₀ способно передавать свою энергию молекулам триплетного кислорода $O_2(^3\Sigma_g^-)$, превращая его в синглетный кислород $O_2(^1\Delta_g)$. Так, комплексный ион $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ может быть возбужден синим светом ($\lambda = 452$ нм) и выступить в роли ФС.



2. А) Запишите уравнение реакции образования $O_2(^1\Delta_g)$ из $O_2(^3\Sigma_g^-)$ с помощью $[Ru(bipy)_3]^{2+}$, обозначая возбужденное состояние ФС значком *. В) Рассчитайте энтальпию $\Delta_r H$ этой реакции в $kJ \cdot mol^{-1}$, считая, что она не зависит от температуры и давления. Элементарный заряд примите равным $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл.

3. а) Вычислите, какую часть α (%) составляет энергия, израсходованная на образование синглетного кислорода $O_2(^1\Delta_g)$ (0.96 эВ), от световой энергии, поглощённой ионами-ФС, при квантовом выходе реакции $\phi = 0.1$. Постоянная Планка $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, скорость света $c = 3 \cdot 10^8$ м·с⁻¹. б) Приведите пример фотохимической реакции в газовой фазе, для которой квантовый выход превышает 1.

Процесс прямого фотохимического превращения триплетного кислорода в синглетный без помощи ФС крайне неэффективен, поскольку оптические переходы между состояниями с различной мультиплетностью формально запрещены квантовыми законами и маловероятны. Тем не менее, они происходят, так как запрет не полный. Например, возникающий таким способом синглетный кислород участвует в одной из стадий образования озона на границе тропосферы и стратосферы.

4. Возможно ли в принципе прямое образование синглетного кислорода $O_2(^1\Delta_g)$ из триплетного под действием видимого света? Ответ подтвердите расчётом длины волны электромагнитного излучения.

Молекулы ФС могут возвращаться в основное состояние разными путями, в том числе, испуская излучение в процессах фосфоресценции или флуоресценции. Интенсивность первого процесса на 5-6 порядков ниже, чем второго, вследствие чего фосфоресценция наблюдается длительное время после облучения вещества светом.

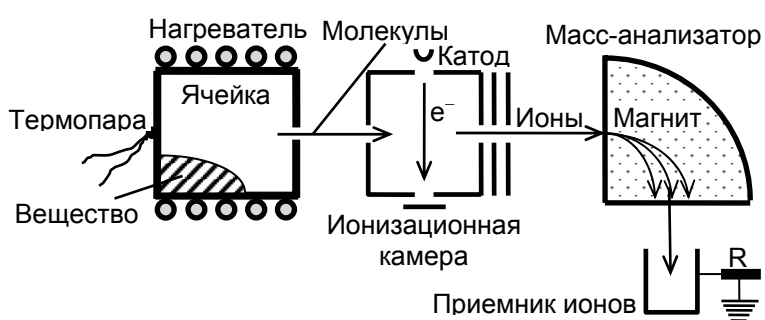
5. Укажите стрелками на диаграмме Яблонского в листе ответов переходы, соответствующие процессам флуоресценции и фосфоресценции.

Существуют эффективные химические способы получения синглетного кислорода.

6. А) При термическом разложении соединения **X**, содержащего одинарные связи O–O, которое образуется в реакции трифенилфосфина с другой аллотропной модификацией кислорода **Y**, отщепляется синглетный кислород $O_2(^1\Delta_g)$. В) Действие водного раствора NaOH на вещество **Z** приводит к образованию $O_2(^1\Delta_g)$, ацетата натрия и нитрита натрия в мольном отношении 1 : 1. Изобразите структурные формулы соединений **X**, **Y** и **Z**.

Задача 3

Высокотемпературная масс-спектрометрия является одним из основных методов определения давления пара труднолетучих неорганических веществ. В этом методе



навеска исследуемого вещества загружается в нагреваемую ячейку с небольшим отверстием (ячейка Кнудсена), через которое происходит испарение в вакуум (см. рисунок слева). Пар истекает

из отверстия в виде молекулярного пучка, который подвергается частичной ионизации электронами с энергией 30–100 эВ. Образующиеся положительные ионы вытягиваются электрическим полем из области ионизации, ускоряются до требуемой энергии и направляются в масс-спектрометр, где ионный пучок пространственно разделяется по отношению массы иона к его заряду (m/z). О качественном и количественном составе пара судят по химической природе ионов, образующихся из молекул при электронном ударе и ионным токам, регистрируемым в приемнике ионов. Для обеспечения равновесных условий площадь отверстия делают на два порядка меньше площади испарения. Связь ионных токов с парциальными давлениями молекулярных компонентов пара в ячейке (P_j) дается формулой

$$P_j = \kappa_j I_j T \quad (1)$$

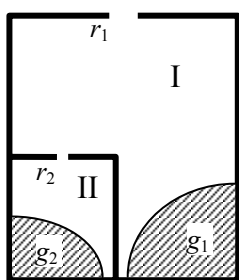
Здесь I_j – полный ионный ток, происходящий из молекул сорта j , T – температура, κ_j – приборная константа, зависящая от конструкции масс-спектрометра и эффективности (сечения) ионизации молекулы, различной для разных молекул.

1. Известно, что при молекулярном истечении плотность потока молекул J_j , то есть количество вещества определенного сорта, покидающее ячейку в единицу времени через единичную площадку отверстия, выражается формулой:

$$J_j = \sqrt{\frac{M_j}{2\pi \cdot RT}} P_j \text{ (кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}\text{)}, \text{ где } M_j \text{ – молярная масса вещества.}$$

Получите формулу для расчета количества g (кг) испарившегося вещества с молярной массой M (кг·моль⁻¹) через отверстие площади S (м²) при температуре T (К), если известно давление пара P (Па) и время испарения τ (с).

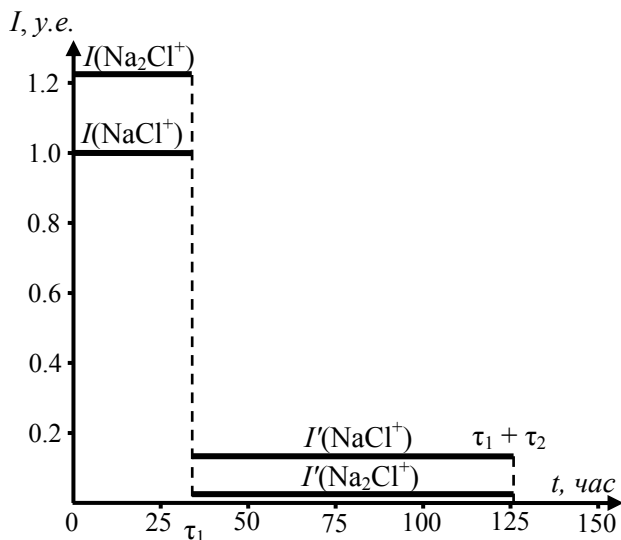
2. Для определения приборных констант κ_j в случае сложного состава пара (присутствуют два вида молекул) используют двойную ячейку с круглыми



отверстиями различного диаметра $r_2 \ll r_1$ (см. рисунок слева). В каждую из секций загружают навески вещества g_1 и g_2 . На первом этапе происходит испарение навески g_1 . При этом из внутренней ячейки вещество не испаряется, поскольку в областях I и II давления практически равны давлению насыщенного пара вещества. На втором этапе испаряется навеска g_2 . При этом давление в основной ячейке существенно ниже давления насыщенного пара вследствие различия диаметров отверстий.

а) Каково соотношение давлений в объемах I и II при одинаковых диаметрах отверстий?

В опыте по резкому падению ионных токов (см. график) фиксируется время полного испарения навесок τ_1 и τ_2 . Константы κ_j находят решением системы уравнений, связывающих время испарения 1-ой и 2-ой навесок с их массами.



В секции I и II загрузили 20 мг и 5 мг соли NaCl соответственно и нагрели ячейку до температуры 900 К. При этом в масс-спектре были зафиксированы ионы Na^+ , NaCl^+ и Na_2Cl^+ . Наличие ионов Na_2Cl^+ говорит о присутствии в паре над солью димерных молекул Na_2Cl_2 , которые подвергаются диссоциативной ионизации по схеме $\text{Na}_2\text{Cl}_2 + e^- \rightarrow \text{Na}_2\text{Cl}^+ + \text{Cl} + 2e^-$. Ионы Na^+ и NaCl^+ могут происходить как из молекул NaCl, так и из молекул Na_2Cl_2 . На первом этапе испарения длительностью

36.39 часов измеренные величины ионных токов $I(\text{NaCl}^+)$ и $I(\text{Na}_2\text{Cl}^+)$ составили соответственно 1.0000 и 1.2211 (в условных единицах). На втором этапе, продолжавшемся 90.97 часов до полного испарения соли, ионные токи упали до значений $I(\text{NaCl}^+) = 0.1353$, $I(\text{Na}_2\text{Cl}^+) = 2.2346 \cdot 10^{-2}$.

б) Пренебрегая вкладом молекул Na_2Cl_2 в ионный ток NaCl^+ , определите приборные константы $k(\text{NaCl})$ и $k(\text{Na}_2\text{Cl}_2)$. При расчетах используйте готовое значение промежуточной величины $B = \sqrt{\frac{\pi M_{\text{NaCl}} T}{2R}} r_1^2 = 2.83855 \cdot 10^{-7} \text{ К} \cdot \text{м} \cdot \text{с}$.

с) Найдите парциальные давления (атм) мономера и димера в насыщенном паре соли.

д) Вычислите константу равновесия реакции димеризации NaCl в газовой фазе.

е) Пользуясь данными нижеприведённой таблицы, рассчитайте энтальпии (кДж·моль⁻¹) димеризации и сублимации соли в виде NaCl при температуре опыта.

3. При повышенных температурах в паре происходит частичная диссоциация молекул на атомы и ионы.

а) Рассчитайте парциальные давления (атм) ионов Na^+ и Cl^- при 900 К, считая их продуктами диссоциации только молекул NaCl .

б) Рассчитайте парциальные давления атомарного натрия (Na) и хлора (Cl) при тех же предположениях.

с) Для данных условий рассчитайте давление электронов в паре. Необходимые термодинамические данные приведены в таблице (900 К):

Вещество	$\Delta_f H^\circ$, кДж·моль ⁻¹	S° , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
NaCl(тв)		132.681
NaCl(г)		270.591
$\text{Na}_2\text{Cl}_2(\text{г})$		417.391
Na(г)	99.440	176.571
Cl(г)	123.971	189.969
$\text{Na}^+(\text{г})$	613.992	170.809
$\text{Cl}^-(\text{г})$	-244.585	176.211
$e^-(\text{г})$		43.834