

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ****Задача 1.****CALGON**

Соли жесткости, содержащиеся в водопроводной воде, образуют накипь на нагревательном элементе и других деталях стиральной машины (барабане, насосе, трубах и др.).

Во время стирки на волокнах тканей откладываются нерастворимые соединения.

Известковые отложения на волокнах белья огрубляют его, делают его тяжелым, а также ухудшают яркость и сочность красок.

Многочисленные исследования показали, что даже хорошие стиральные порошки со специальными добавками, способствующими смягчению воды, не могут полностью предотвратить образование известковых отложений. Они лишь немного смягчают воду, позволяя несколько повысить эффективность стирки. Защитить вашу стиральную машину и белье поможет Calgon.

(из рекламы)

При замачивании белья в 10 л воды рекомендуется растворить 106 мл стирального порошка.

(рекомендации по применению стирального порошка)

1. Основными компонентами обычных стиральных порошков, определяющими щелочную среду раствора, являются ортофосфат натрия (15% по массе) и карбонат натрия (10%) (плотность порошка 0,85 г/мл). Значение pH такого раствора 11,83. Рассчитайте равновесные концентрации анионов в растворе. *Указания: изменением суммарного объема при растворении пренебречь; учитывайте только первую стадию гидролиза карбонат- и фосфат-ионов.*

2. При растворении стирального порошка в очень жесткой воде возможно образование осадка. Общая жесткость водопроводной воды в Белгороде составляет 8 мг-экв./л. На кальций приходится ~80% от этого значения (остальное – магний). Используя полученные в п.1 результаты и справочную информацию, определите возможный качественный состав осадка при 25°C.

3. Для демонстрации смягчающего действия ортофосфат-иона можно воспользоваться следующим допущением. Предположим, что стиральный порошок («порошок») не содержит карбонатов, а состоит на 15% (по массе) из ортофосфата натрия, при этом остальная масса приходится на растворимые вещества, не влияющие на pH раствора и не способные к связыванию «ионов жесткости». Рассчитайте остаточные концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в растворе «порошка» рекомендуемой концентрации (раствор приготовлен из 10 л белгородской водопроводной воды). Используя полученные результаты, сделайте вывод, выпадет ли осадок карбоната кальция при создании в полученном растворе концен-

трации карбонат-ионов, соответствующей составу стирального порошка и рекомендациям по его использованию. (**Гидролизом фосфат- и карбонат-ионов пренебречь**).

4. Добавление Calgon к стиральному порошку предотвращает образование малорастворимых солей кальция и магния. Действующим компонентом Calgon является триполифосфат натрия (>30%), кроме того, в нем содержится 15–30% карбоната натрия. Изобразите структурную формулу триполифосфат-иона. Предложите принцип действия Calgon. Какие вещества оказывают сходное с Calgon действие? Приведите другие химические методы борьбы с накипью и малорастворимыми отложениями.

Для справок:

а)  $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$

б) Константы диссоциации кислот

	$H_2CO_3$	$H_3PO_4$
$K_{a1}$	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$
$K_{a2}$	$4,7 \cdot 10^{-11}$	$5,9 \cdot 10^{-8}$
$K_{a3}$	–	$3,5 \cdot 10^{-13}$

в) Стандартные энергии Гиббса образования солей и ионов при 25°C

	$CaCO_3$	$Ca_3(PO_4)_2$	$CaHPO_4$	$Ca(OH)_2$
$\Delta_f G^0$ , кДж/моль	–1128,37	–3884,95	–1675,4	–897,54

	$MgCO_3$	$Mg_3(PO_4)_2$	$MgHPO_4$	$Mg(OH)_2$
$\Delta_f G^0$ , кДж/моль	–1012,11	–3527,34	–1557,33	–833,71

	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$CO_3^{2-}$	$PO_4^{3-}$	$HPO_4^{2-}$	$OH^-$
$\Delta_f G^0$ , кДж/моль	–552,76	–457,31	–527,6	–1018,81	–1089,28	–157,35

г) Уравнение изотермы химической реакции:

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}}, \text{ где}$$

$K$  – константа равновесия реакции,

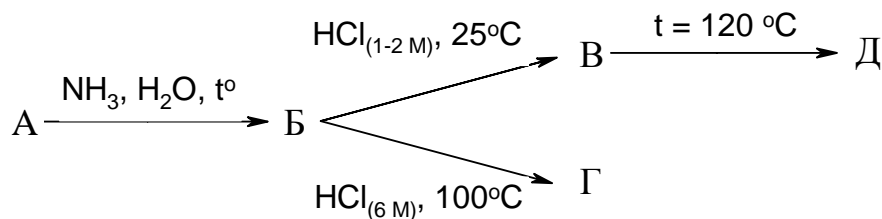
$\Delta_r G^\circ$  – стандартная энергия Гиббса реакции, Дж/моль,

$R$  – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/(моль·К)),

$T$  – температура, К.

### Задача 2.

При нагревании 2,000 г водного раствора пентахлоронитрозорутената аммония (комплекс **A**) с аммиаком получается 1,000 г желтого осадка вещества **B** [реакция 1]. Растворение 1,000 г **B** в 1-3 М соляной кислоте с последующим полным испарением раствора при комнатной температуре под вакуумом приводит к образованию 1,190 г желто-оранжевых иголок соединения **B** [2]. При кипячении раствора 1,000 г **B** в крепкой соляной кислоте образуется до 1,064 г оранжевого осадка малорастворимого комплекса **Г** [3]. Нагревание **B** при 120°C до постоянной массы приводит к образованию остатка **Д** [4], при этом потеря массы составляет 12,34 %.



В таблице приведены некоторые результаты физико-химического исследования соединений **A-Г** и остатка **Д** ( все измерения проведены при 20 °С).

Продукт	Растворимость в воде, г/л		Химсдвиги (м.д.) и отношения интенсивностей ( $I_1/I_2$ ) линий, наблюдаемых в спектрах ЯМР $^{14}\text{N}$ водных растворов			Частоты валентных колебаний N-O ( $\text{cm}^{-1}$ ) в ИК спектрах
	1 способ	2 способ	1-я линия	2-я линия	$I_1/I_2$	
<b>A</b>	50	50	-36	-355	0,5	1900
<b>B</b>	180	180	-40	-410	0,25	1840
<b>B</b>	100	100	-20	-408	0,25	1925
<b>Г</b>	0,30	0,30	-36	-409	0,25	1890
<b>Д</b>	0,45	180	-38 (широкая)	-410	0,25	1850, 1880

Растворимость продуктов в воде оценивали двумя способами.

В первом (метод малых добавок) к фиксированному объему растворителя при интенсивном перемешивании малыми порциями добавляли растворимое вещество до появления исчезающей мути.

Во втором к растворителю добавляли заведомый избыток растворимого вещества, после установления равновесия отфильтровывали нерастворившуюся часть и взвешивали; по разности рассчитывали растворимость.

Спектры ЯМР  $^{14}\text{N}$  водных растворов препаратов А-Д содержат по 2 линии. Положение линии на шкале химсдвигов, в первую очередь, определяется природой частицы (молекулы или иона), в состав которой входит атом азота (в качестве нуля здесь выбран химсдвиг нитрат-иона). В случае, если частица координируется, положение линии (т.е. ее химсдвиг) заметно меняется. Химсдвиг координированных частиц в спектрах ЯМР квадратных и октаэдрических комплексов, в первую очередь, зависит от природы центрального атома и от того, какой лиганд находится в *транс*-положении к этой частице. *Цис*-окружение влияет на химсдвиг очень незначительно. Интенсивность линии в спектре раствора прямо пропорциональна числу соответствующих ей частиц, поэтому соотношение интенсивностей в спектре раствора однозначно задает молярное соотношение этих частиц в растворенном веществе.

Частота валентных колебаний связи N–O в ИК спектрах нитрозокомплексов также в наибольшей степени зависит от лиганда, находящегося на противоположной вершине квадрата или октаэдра (т.е. от *транс*-партнера). Если в комплексе заменить все лиганды, находящиеся в *цис*-положении к нитрозогруппе, то это, как правило, приводит к меньшему изменению этой частоты, чем при замене только одного *транс*-лиганда.

1. Определите состав и изобразите строение соединений А–Г, если дополнительно известно, что максимальный выход в реакции [1] составляет 60,00 %, а реакции [2] и [3] идут количественно.

2. Назовите вещества Б–Г по систематической номенклатуре и напишите уравнения реакций [1-3].

3. Воспользовавшись данными по термическому разложению В и результатами физико-химического исследования, установите точный состав продукта Д. Охарактеризуйте процесс [4] с помощью уравнений химических реакций, приводящих к образованию продукта такого состава.

4. Насыщенные водные растворы **A** и **B** имеют заметно кислую реакцию (рН = 4,89 и 1,78 соответственно). Опишите процессы, приводящие к подкислению этих растворов, и рассчитайте для них константы равновесия.

5. Сколько линий в спектре ЯМР  $^{14}\text{N}$  будет давать раствор соединения  $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$ ? Укажите для них значения химсдвигов и соотношение интенсивностей, если известно, что в *транс*-положении к нитрозогруппе находится координированная молекула воды. Каким будет (приблизительно) значение частоты валентных колебаний N–O в ИК спектре этого комплекса?

### Задача 3.

#### ВОЗГОНКА ИОДА

«Чтобы очистить иод, его возгоняют...»

Д.И.Менделеев. Основы химии.

«Сублимация (от лат. *sublimare* возносить) – переход вещества при нагревании из твердого состояния в газообразное, минуя жидкое состояние»

Словарь иностранных слов

В 1907 году американский химик Дж.П.Бэкстер определил давление паров иода при разных температурах (впоследствии его результаты были уточнены):

$p$ , мм рт.ст.	1	5	10	20	40	60	100	200	400	600
$t$ , °C	38,7	62,2	73,2	84,7	97,5	105,4	116,5	137,3	159,8	175,2

1. Давление паров ( $p$ ) вещества в конденсированном состоянии следующим образом зависит от температуры ( $T$ ):  $p = p_0 e^{-\Delta H/RT}$ , где  $p_0$  – константа,  $\Delta H$  – тепловой эффект (энтальпия) процесса, Дж/моль,  $R = 8,314$  Дж/(моль  $\times$  К) = 0,082 л  $\times$  атм/(моль  $\times$  К),  $e$  – основание натурального логарифма ( $e = 2,718281828459045\dots$ ). В каких координатах можно спрямить приведенное уравнение? Постройте график в этих координатах (рекомендуется отвести для него целую страницу) и оцените по нему температуру плавления иода (в градусах Цельсия) и тепловой эффект сублимации (возгонки) твердого иода.

2. Определите температуру кипения иода и тепловой эффект испарения жидкого иода.

3. В вакуумированную ампулу объемом 100 см<sup>3</sup> поместили 1 г кристаллического иода. Оцените (хотя бы с точностью до 5°C), при какой температуре в ампуле не останется конденсированной фазы.

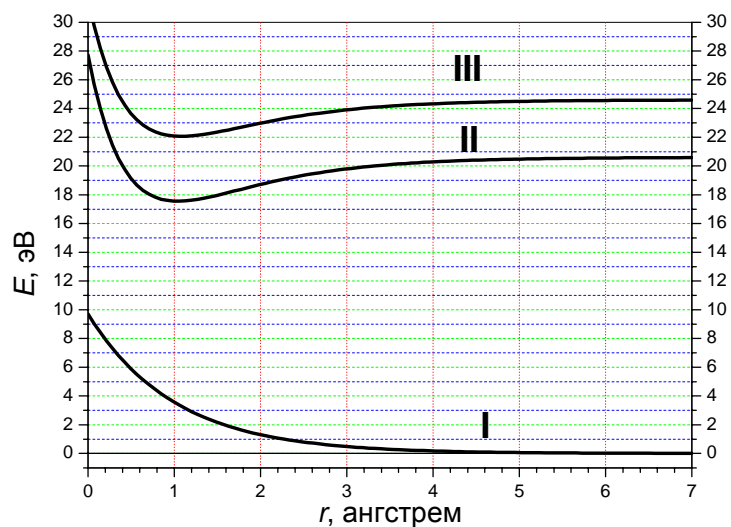
4. На отдельном рисунке (в произвольном масштабе и качественно) продолжите график в область высоких температур, до  $1000/T = 0,5$ ; какой вид он будет иметь в этом диапазоне температур?

Считать, что пары иода подчиняются законам идеальных газов.

#### Задача 4.

#### Экимерная молекула

Экимеры (от англ. *excite* – возбуждать) – молекулы, которые в основном состоянии неустойчивы и могут существовать только в возбужденном состоянии. Простейшая из таких молекул –  $\text{He}_2$ . На схеме приведены потенциальные кривые основного и первого возбужденного электронных состояний  $\text{He}_2$ , а также основного состояния иона  $\text{He}_2^+$ .



1. Чему равен порядок связи в: а) молекуле  $\text{He}_2$  в основном электронном состоянии; б) молекуле  $\text{He}_2$  в первом возбужденном электронном состоянии; в) ионе  $\text{He}_2^+$  в основном электронном состоянии.
2. Каким частицам соответствуют кривые **I**, **II** и **III**?
3. Напишите уравнения диссоциации  $\text{He}_2(\text{осн.})$ ,  $\text{He}_2(\text{возб.})$ ,  $\text{He}_2^+(\text{осн.})$  (у каждого продукта диссоциации укажите электронную конфигурацию).
4. По графику определите энергию электронного перехода  $1s \rightarrow 2s$  в атоме гелия и энергию ионизации атома гелия из основного состояния (в эВ).

Молекула  $\text{He}_2$  в возбужденном электронном состоянии имеет очень небольшое время жизни (около  $10^{-8}$  с) и переходит в основное электронное состояние, испуская квант света.

5. а) Что происходит с молекулой  $\text{He}_2$  в основном электронном состоянии?
- б) Используя график, рассчитайте длину волны света, испускаемого молекулой  $\text{He}_2$  в возбужденном состоянии, если в исходном состоянии расстояние между ядрами – равновесное, учтите, что электронный переход в молекуле происходит без изменения координат и импульсов ядер (т.н. вертикальный переход).
6. Применив к молекуле  $\text{He}_2$  модель частицы в одномерном ящике, оцените размер области движения электронов  $l$ . Энергию электронного перехода в  $\text{He}_2$  оцените как разность энергий электронных состояний при равновесном межъядерном расстоянии  $\text{He}_2^*$ .

## Справочная информация.

Энергия кванта света  $E$  связана с длиной волны  $\lambda$  соотношением:  $E = hc / \lambda$ .

Скорость света  $c = 3.00 \times 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Постоянная Планка  $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ .

Масса электрона  $m = 9.11 \times 10^{-31} \text{ кг}$ .

Энергия частицы в ящике:  $E_n = h^2 n^2 / (8ml^2)$ ,  $n = 1, 2, \dots$

1 эВ =  $1.60 \times 10^{-19} \text{ Дж}$ .