

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
НОВОСИБОРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ**

**Факультет естественных наук  
Кафедра общей химии**

**ПРИМЕРЫ КОНТРОЛЬНЫХ И ЭКЗАМЕНАЦИОННЫХ  
РАБОТ ПО КУРСУ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**Учебно-методическое пособие**

**Новосибирск  
2006**

**В настоящем пособии собраны тексты контрольных и экзаменационных работ, предлагавшихся студентам 1-го курса ФЕН и МФ НГУ, при изучении физической химии с 2000 по 2005 год. Для всех задач приведены краткие ответы и пояснения.**

**Предназначено студентам 1-го курса ФЕН и МФ НГУ по дисциплине «Физическая химия».**

**Составители**

**Д. А. Баширов, к.х.н. доц. С. Н. Конченко, к.х.н.  
Н. А. Пушкаревский, к.х.н. К. В. Юсенко**

**Рецензент**

**к.х.н. доц. Ю. В. Шубин**

**© Новосибирский государственный  
университет, 2006**

## Контрольные работы № 1

2000 год

- 1 (70). Энергия электрона в ионе  $\text{Be}^{3+}$  равна  $-54.4$  эВ. Какие значения  $n$ ,  $l$ ,  $m$ ,  $m_s$  может иметь этот электрон.
- 2 (50). Написать электронную конфигурацию ионов  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Ce}^{1+}$ . Определить число неспаренных электронов.
- 3 (50). Внешний слой атома в возбужденном состоянии имеет конфигурацию  $3s^1 3p^1$ . Привести пример такого атома. Написать электронную конфигурацию этого атома в основном состоянии.
- 4 (130). Изобразить энергетические диаграммы МО для частиц  $\text{CN}^+$  и  $\text{CN}^-$ . Определить порядок связи для этих частиц. Отличаются ли вращательные спектры этих частиц? Ответ обосновать.
- 5 (150). Определить пространственное строение частиц  $\text{CF}_3^+$ ,  $\text{CF}_3^-$ ,  $\text{SCl}_4$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ . Ответ обосновать.
- 6 (100). Определить насколько отличается энергия диссоциации  $\text{HCl}$  на атомы  $\text{H}$  и  $\text{Cl}$  от энергии диссоциации молекулярного иона  $\text{HCl}^+$  на атом  $\text{Cl}$  и  $\text{H}^+$ . В расчетах принять, что потенциал ионизации  $\text{HCl}$  равен  $12.75$  эВ. Ответ проиллюстрировать энергетической диаграммой.
- 7 (150). ПМР спектр соединения  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$  содержит два сигнала с интенсивностями, отличающимися в два раза. УФ-спектр этого соединения содержит полосу поглощения, соответствующую  $\pi$ - $\pi^*$  переходу. Предложить структурную формулу соединения и найти величину его дипольного момента. Принять, что связь  $\text{C}-\text{H}$  неполярная, а дипольный момент связи  $\text{C}-\text{Cl}$  равен  $1.1$  D.

2001 год

- 1 (100). Анион  $\text{ЭO}_4^{2-}$  (где  $\text{O}$  — атом кислорода) содержит 68 электронов. Определить  $\text{Э}$  и число протонов в анионе. Написать электронную конфигурацию  $\text{Э}$ .
- 2 (100). Энергия атомизации  $\text{CH}_3\text{Cl}$  равна  $1562$  кДж/моль. Энергия диссоциации связи  $\text{C}-\text{Cl}$  равна  $335$  кДж/моль. Найти среднее значение энергии диссоциации связи  $\text{C}-\text{H}$ .
- 3 (100). Построить диаграмму МО частицы  $\text{OF}^+$ . Определить кратность связи.

4 (140). Определить пространственное строение частиц  $\text{SiH}_3^+$  и  $\text{IO}_2\text{Cl}_3$  (в последней дипольный момент отсутствует). Ответ обосновать.

5 (140). Рассчитать энергию, выделяющуюся в результате реакции



Построить энергетическую диаграмму. Энергия диссоциации  $\text{H}_2$  равна 4.5 эВ.

6 (120). Молекулы исследуемого вещества содержат водород, углерод и кислород. Молекулярная масса равна 60. Спектр ПМР состоит из трех линий с относительными интенсивностями 3:3:2. Установите структурную формулу этого соединения.

2002 год

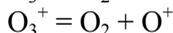
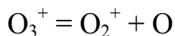
1 (120). Для невозбужденного состояния иона  $\text{Mo}^{5+}$  записать электронную конфигурацию и привести возможные значения квантовых чисел для АО, на которых может находиться валентный электрон.

2 (140). Изобразить энергетические диаграммы МО для  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}^+$  и  $\text{NO}^-$ . Можно ли отличить эти частицы методом ИК-спектроскопии? Ответ обосновать.

3 (150). Определить пространственное строение частиц  $\text{SeF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SeO}_3^{2-}$ ,  $\text{XeO}_3$ . Какие из молекул обладают дипольным моментом? Ответ обосновать.

4 (120). Могут ли образоваться электронно-возбужденные частицы в реакции  $\text{Li}^{2+} + \text{Be}^{4+} = \text{Li}^{3+} + \text{Be}^{3+}$ ?

5 (120). Потенциалы ионизации атома и молекулы кислорода равны 1314 и 1165 кДж/моль, соответственно. Определить какая из реакций



является энергетически более выгодной и насколько. Изобразить энергетическую диаграмму системы.

6 (150). Для изобарного нагревания 1 моль газа X от 600 до 601 К требуется теплота в количестве 20.775 Дж. Определить:

а) является ли газ двух или одноатомным;

б) изменение энтропии при изохорном охлаждении 1 моля газа X от 600 до 300 К.

2003 год

- 1 (100). В водородоподобной частице энергия электрона, находящегося на  $4f$  орбитали равна  $-13.6$  эВ. Определить химическую природу частицы и значения квантовых чисел, характеризующих состояние электрона на  $4f$  орбитали.
- 2 (50). Написать электронные конфигурации и определить число неспаренных электронов для атома  $^{43}\text{Tc}$  и иона  $\text{Tc}^{4+}$ .
- 3 (150). Изобразить энергетические диаграммы МО для частиц  $\text{FO}$  и  $\text{FO}^-$ . Будут ли отличаться вращательные и колебательные спектры этих частиц? Ответ обосновать.
- 4 (100). Для реакции  $\text{NO}_2^+ + \text{NO}_2^- = 2\text{NO}_2$  построить энергетическую диаграмму и рассчитать изменение энергии. Потенциал ионизации и сродство к электрону молекулы  $\text{NO}_2$ , соответственно равны  $9.91$  и  $-1.62$  эВ.
- 5 (100). Установить пространственное строение молекулы  $\text{IF}_2\text{Cl}_2^+$ . Учесть, что спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  этого соединения содержит две линии.
- 6 (150). Для молекул ацетальдегида и уксусной кислоты
  - а) определить тип гибридизации каждого атома углерода;
  - б) изобразить структурные формулы и ПМР-спектры;
  - в) установить в какой из молекул прочность связи  $\text{C}=\text{O}$  наибольшая.
- 7 (150). Систему, содержащую  $0.1$  моля  $\text{Ag}$  при давлении  $1$  атм и температуре  $300$  К изохорно нагрели до  $600$  К и затем изотермически уменьшили объем в  $2$  раза. Определить:
  - а) во сколько раз изменилось число микросостояний системы;
  - б) изменение внутренней энергии системы.

2004 год

- 1 (100). Сформулировать принцип Паули. Написать электронную конфигурацию иона  $\text{Ir}^{4+}$ . Определить число нейтронов в ядре этого иона.
- 2 (100). Изобразить диаграмму МО для частиц  $\text{PO}$  и  $\text{PO}^+$ . Сравнить энергии связей. Какие из этих частиц можно обнаружить методом ЭПР? Ответ обосновать.
- 3 (150). Определить пространственное строение:
  - а) молекул  $\text{PBr}_5$  и  $\text{XeO}_2\text{F}_2$ , какие из этих молекул имеют дипольный момент?

б) аниона  $S_2O_4^{2-}$ ; принять, что атомы S эквивалентны и имеют ковалентность 4.

Ответ обосновать.

4 (100). Для металлического кобальта  $S_{298}^\circ = 30$  Дж/моль·К. Определить, какое число микросостояний приходится на 1 атом кобальта при  $25^\circ\text{C}$  и  $P = 1$  атм.

5 (100). Энергия, выделяющаяся при протекании реакции  $H^+ + O_2^- = H + O_2$ , равна  $-13.17$  эВ. Определить сродство к электрону молекулы  $O_2$ .

6 (150). Для изохорного нагревания  $n$  молей идеального одноатомного газа от  $300$  К до  $400$  К было затрачено  $24.93$  кДж теплоты. Определить  $n$  и изменение в этом процессе  $\Delta H$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta S$ .

7 (100). ПМР спектр одного из изомеров дихлорбензола ( $C_6H_4Cl_2$ ) состоит из одной линии. Изобразить структурную формулу этого изомера. Ответ обосновать.

2005 год

1 (100). Сформулировать принцип Паули и правило Хунда. Написать краткую электронную конфигурацию иона  $^{141}_{59}\text{Pr}^{4+}$ . Определить число неспаренных электронов в этом ионе и число протонов в ядре этого иона.

2 (80). Взаимодействие  $\alpha$ -частицы с атомом водорода приводит к образованию протона и иона  $He^+$ . Определить изменение энергии в этой реакции.

3 (150). Изобразить структурные формулы и установить пространственное строение:

а) молекул  $H_3N \cdot BH_3$  и  $NSF_3$  (атом S имеет ковалентность 6).

б) аниона  $IF_2O_2^-$  (I — центральный атом).

Ответ обосновать.

4 (150). Изобразить энергетические диаграммы МО для частиц  $OH$ ,  $OH^-$  и  $O_2$ ,  $O_2^-$  (потенциалы ионизации  $I(H) = 13.60$  эВ,  $I(O) = 13.62$  эВ). Объяснить экспериментальный факт, что энергия связи  $E(OH) \sim E(OH^-)$ ,  $E(O_2) > E(O_2^-)$ . Какие из этих частиц можно обнаружить методом ЭПР?

5 (120). Число микросостояний в расчете на одну молекулу при изотермическом сжатии идеального газа изменилось в 2 раза. Определить во сколько раз изменился объем газа?

6 (120). Определить  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta S$  при нагревании 1 моля идеального одноатомного газа от  $T_1$  до  $T_2$ ; а) в изохорном процессе; б) в изобарном процессе.

7 (80). ПМР спектр кислородсодержащего органического соединения  $C_nH_mO$  ( $M = 26$  г/моль) состоит из одной линии. Установить структурную формулу этого соединения.

## Контрольные работы №2

2000 год

1 (60). Для процесса изохорного нагревания газовой смеси, состоящей из 0.5 моля  $\text{Ar}$  и 0.5 моля  $\text{N}_2$  от 298 К до 300 К определить:  $\Delta U$ ;  $\Delta H$ ;  $\Delta S$ ;  $Q$ , сообщенную системе;  $W$ , совершенную системой.

2 (60). Определить молярную теплоту и энтропию испарения воды в нормальной точке кипения. В расчетах принять, что  $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(ж)}) = -285.8$  кДж/моль,  $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) = -241.8$  кДж/моль;  $c_p$  для  $\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$  и  $\text{H}_2\text{O}_{(г)}$  не зависят от температуры и равны 75.3 Дж/К·моль и 33.6 Дж/К·моль, соответственно.

3 (80). Для реакции изомеризации  $\text{A}_{(г)} = \text{B}_{(г)}$   $K_p = 2$  при 298 К. Считая, что  $\Delta H_{f,298}^{\circ}$  изомеров А и В одинаковы и  $\Delta_r c_p = 0$  найти:  $\Delta_r S_{298}$  и  $K_p$  при 500 К.

4 (100). Для газофазной реакции  $\text{A}_{(г)} + \text{B}_{(г)} = \text{C}_{(г)}$ , протекающей при 500 К в сосуде с постоянным объемом 82 л, равновесная смесь содержит 5 молей А, 2 моля В и 2 моля С. Найти направление процесса и равновесный состав смеси после добавления в систему:

- а) 1 моль В и 1 моль С;
- б) 1 моль А и 1 моль С.

2001 год

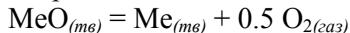
1 (70). При изохорном нагревании газообразной смеси, содержащей 1 моль газа X и 0.5 моля аргона, от 300 до 600 К, изменение внутренней энергии составляет 2400R. Определить:

- а) молярную теплоемкость  $c_p$  газа X;
- б) изменение энтропии при этом процессе.

Зависимостью теплоемкости от температуры в расчетах пренебречь.

2. (60) Нормальная точка кипения и энтальпия испарения диметилсульфида равны 36°C и 27.9 кДж/моль, соответственно. Рассчитать, во сколько раз изменится число микросостояний молекулы диметилсульфида при этом фазовом переходе.

3 (80). В предварительно вакуумированный сосуд объемом 820 л поместили 1 моль оксида металла  $\text{MeO}$  и 1 моль металла  $\text{Me}$ . После достижения при 1000 К равновесия



химическая переменная оказалась равна 0.2 моль. Определить:

а) равновесный состав (в моль) и давление, установившееся в сосуде;

б)  $K_p$  и  $K_c$  при этой же температуре для реакции  $2 \text{MeO}_{(m)} = 2 \text{Me}_{(m)} + \text{O}_{2(g)}$ .

4 (90). Для реакции  $\text{N}_2\text{O}_4 = 2 \text{NO}_2$  при 300 К константа равновесия  $K_p = 0.1$  и  $\Delta_r H^\circ = 58.4$  кДж. Определить (в расчетах принять, что  $\Delta_r c_p^\circ = 0$ ):

а) стандартную энтропию реакции  $\Delta_r S^\circ$ ;

б) равновесную молярную долю  $\text{NO}_2$  после установления равновесия при температуре 350 К и общем давлении 1 атм.

2002 год

1 (60). Константа равновесия реакции увеличивается в  $e$  раз при увеличении температуры от 400 до 500 К. Определить температуру, при которой константа равновесия реакции будет в  $e$  раз меньше, чем при 400 К. В расчетах принять, что  $\Delta_r c_p = 0$ ;  $e$  — основание натурального логарифма.

2 (100). К 1 л  $2 \cdot 10^{-3}$  М раствора  $\text{AgNO}_3$  добавили 1 л  $4 \cdot 10^{-3}$  М раствора  $\text{HCl}$ . Определить осмотическое давление, pH и концентрации ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$  в полученном растворе.  $\text{PP}(\text{AgCl}) = 1.7 \cdot 10^{-10}$ .

3 (60). Показать, что условие осаждения труднорастворимого гидроксида  $\text{Me}(\text{OH})_y$  определяется уравнением:

$$\text{pH} > -\lg K_w + (1/y) \lg \text{PP} - (1/y) \lg [\text{Me}^{y+}]$$

где  $K_w$  и  $\text{PP}$  — ионное произведение воды и произведение растворимости гидроксида, соответственно.

4 (80). В 1 л ацетатного буферного раствора состава  $[\text{OAc}] = [\text{HOAc}] = 10^{-2}$  моль/л ( $K_a = 10^{-5}$ ) добавили  $10^{-4}$  моль кислоты  $\text{HX}$ . Степень диссоциации кислоты  $\text{HX}$  в этом растворе составила 0.1. Определить константу гидролиза кислотного остатка  $\text{X}^-$ .

5 (100). При  $1000^\circ\text{C}$  и общем давлении 20 атм в равновесной смеси:  $\text{CO}_{2(g)} + \text{C}_{(m)} = 2 \text{CO}_{(g)}$  содержится 12.5% об.  $\text{CO}_2$ . Определить: константу равновесия реакции; направление реакции и равновесный состав при общем начальном давлении 30 атм и начальном содержании в смеси 5 моль  $\text{C}_{(m)}$ , 1 моль  $\text{CO}_2$  и 2 моль  $\text{CO}$ .

2003 год

1 (140). Для процесса  $A_{2(gaz)} = 2 A_{(gaz)}$  определены  $\Delta_r H^\circ_{300} = 83.74$  кДж/моль и  $\Delta_r S^\circ_{300} = 140$  Дж/К·моль. Найти при  $T = 600$  К: а) величины  $K_p$  и  $K_c$  (зависимостью теплоемкостей от температуры пренебречь); б) равновесный состав газовой фазы, если в сосуд ( $V = 0.1$  л) первоначально поместили по 0.1 моля каждого компонента; в) величину химической переменной  $\xi$  после установления равновесия.

2 (80). В 0.5 л водного раствора  $HBr$  ( $pH = 2$  при  $T = 298$  К) внесли 0.5 моля твердой соли  $MBr_2$ . Концентрация  $[M^{2+}]$  в этом растворе определена равной  $4 \cdot 10^{-11}$  моль/л. Определить растворимость  $MBr_2$ : а) в воде; б) в 0.01 М растворе  $NaBr$ .

3 (120). При  $T = 298$  К величина осмотического давления 0.1 М водного раствора кислоты  $HA$  отличается на 25% от величины осмотического давления 0.1 М раствора  $HCl$ . Определить: а)  $pH$  каждого из этих растворов; б) концентрации всех частиц и  $pH$  раствора, полученного сливанием равных объемов исходных растворов кислот.

4 (60). Для процесса  $AB_{2(m6)} = A_{(m6)} + 2 B_{(gaz)}$  при температуре  $T(K)$  определено  $\Delta_r G^\circ_T = -RT \ln(0.25)$ . Найти давление в системе после установления равновесия, если в предварительно вакуумированный сосуд ( $V = 1$  л) поместили по 1 молю  $AB_2$  и  $A$ . Как влияет на равновесие а) уменьшение давления; б) уменьшение температуры? Ответ обосновать.

2004 год

1 (100). Для реакции  $PCl_{5(gaz)} = PCl_{3(gaz)} + Cl_{2(gaz)}$  при 520 К константа равновесия  $K_p = 1.8$ . Определить: а) константу равновесия  $K_c$ ; б) общее давление, при котором равновесное значение степени превращения  $PCl_5$  составляет 50% (первоначально в системе присутствовал только  $PCl_5$ ).

2 (120). В 0.5 л водного раствора содержится 0.2 моля кислоты  $HA$  и 0.3 моля кислоты  $HВ$ . Эти кислоты имеют одинаковое значение  $K_a = 10^{-6}$ . Оценить: а)  $pH$  раствора; б) концентрации анионов  $A^-$  и  $B^-$  в этом растворе.

3 (80). При разложении 1 моля твердого вещества  $A$  образуется  $x$  молей газообразного продукта  $B$ :  $A_{(m6)} = x B_{(gaz)}$ . Для этой реакции

при 500 и 600 К равновесные давления равны 0,5 и 1 атм, соответственно;  $\Delta_r H^\circ = 34.56$  кДж и не зависит от температуры. Определить  $x$ .

4 (100). В 1 л воды ( $T = 298$  К) поместили 0,5 моля  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $\text{ПР} = 4 \cdot 10^{-8}$ ) и 0,1 моля  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  ( $\text{ПР} = 2 \cdot 10^{-14}$ ). Определить: а) рН раствора; б) концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$ ; в) осмотическое давление раствора.

2005 год

1 (100). В 1 л 0.010 М раствора  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  добавили 0.021 моля КОН. Выпал осадок  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  ( $\text{ПР} = 1.2 \cdot 10^{-16}$ ). Определить: а) рН конечного раствора; б) концентрацию  $\text{Ni}^{2+}$  в нем; в) осмотическое давление этого раствора при 298 К.

2 (80). В буферный раствор, имеющий рН = 2, добавили небольшое количество кислоты НВ. Степень диссоциации этой кислоты оказалась равной  $\alpha = 0.2$ . Определить рН 0.01 М водного раствора кислоты НВ.

3 (100). Для реакций  $\text{A}_{(\text{газ})} = \text{B}_{(\text{газ})}$  и  $\text{B}_{(\text{газ})} = \text{C}_{(\text{газ})}$  известны при 500 К значения  $\Delta_r G^\circ = 9567.2$  Дж и  $\Delta_r G^\circ = 6687.2$  Дж, соответственно. Рассчитать равновесные давления А, В, С, если в сосуд объемом 2 л первоначально поместили при 500 К по 0.1 моля А, В и С.

4 (120). Для реакции  $\text{A}_{(\text{тв})} = \text{B}_{(\text{газ})} + \text{C}_{(\text{газ})}$  при температуре Т известны значения  $K_p = 1$  и  $K_c = 1.45 \cdot 10^{-5}$ . Определить при этой температуре: а) равновесный состав (в молях), если в сосуд объемом 16.4 л первоначально поместили 2 моля А, 0.1 моля В и 0.8 моля С; б) величину  $\xi$  после установления равновесия; в) общее равновесное давление в системе.

### Контрольные работы №3

2000 год

1 (70). pH 0.1 М раствора кислоты HA равен 3. Определите pH после добавления к 1 л этого раствора:

а) 0.05 моль NaOH;

б) 0.2 моль NaOH.

2 (60). Гальванический элемент составлен из хлорсеребряного электрода, погруженного в раствор HCl (pH = 2), и серебряного электрода, погруженного в 0.01 М раствор AgNO<sub>3</sub>, PP(AgCl) = 10<sup>-10</sup>. Определить ЭДС элемента, анод, катод и записать реакции, протекающие на электродах. (T = 298 K)

3 (80). Определить количество HCl (в молях), которое необходимо добавить к 1 литру насыщенного раствора Sn(OH)<sub>2</sub> (PP = 10<sup>-26</sup>), содержащего 1 моль твердого Sn(OH)<sub>2</sub>, чтобы концентрация Sn<sup>2+</sup> в растворе составила 10<sup>-2</sup> моль/л.

4 (90). В 1 л раствора с осмотическим давлением π = 1.47 атм, содержащего 0.01 моля CoCl<sub>2</sub> и некоторое количество молей NiCl<sub>2</sub>, добавили по 0.1 моля металлических опилок Co и Ni. Определить:

а) направление реакции;

б) концентрации Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> и осмотическое давление раствора после установления равновесия.

$E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -2.714 \text{ В}$ ;  $E^\circ(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = -2.777 \text{ В}$ ; T = 298 K.

2001 год

1 (80). Кислота H<sub>2</sub>A сильная по 1-й ступени. 0.01 М раствор H<sub>2</sub>A имеет pH = 1.85.

а) Найти K<sub>a2</sub>;

б) Найти pH раствора, полученного сливанием равных объемов 0.02 М H<sub>2</sub>A и 0.02 М KOH.

2 (80). В 1 л буферного раствора с pH = 3 растворили 0.001 моля H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (K<sub>a1</sub> = 2·10<sup>-2</sup>, K<sub>a2</sub> = 5·10<sup>-5</sup>). Вычислить концентрации всех частиц в полученном растворе.

3 (70). Найти растворимость AgI в растворе над смесью твердых солей Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (PP = 4·10<sup>-6</sup>) и AgI (PP = 1·10<sup>-16</sup>).

4 (70). Гальванический элемент составлен из кадмиевого ( $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.403 \text{ В}$ ) и хромового ( $E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -0.407 \text{ В}$ ) электродов.

а) Какая реакция будет происходить в элементе ( $T = 298 \text{ К}$ ), если начальные концентрации  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$  равны  $0.1 \text{ моль/л}$ ?

б) Найти константу равновесия.

в) Написать полуреакции на катоде и аноде.

2002 год

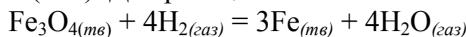
1 (140). Стандартная энтропия графита при  $298 \text{ К}$   $S^\circ_{298} = 5.74$ , а при  $398 \text{ К}$   $S^\circ_{398} = 8.21 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ . Определить:

а) стандартную энтальпию образования графита при  $398 \text{ К}$  ( $\Delta H^\circ_{f, 398}$ );

б) количество теплоты, которое необходимо для нагревания  $1 \text{ моля}$  графита от  $298$  до  $398 \text{ К}$  при  $p = 1 \text{ атм}$ .

Принять, что теплоемкость графита  $c^\circ_p$  не зависит от температуры.

2 (160). Для реакции



константа равновесия  $K_p = 16$ .

Найти равновесный состав реакционной смеси, если в предварительно вакуумированный сосуд поместили:

а)  $1 \text{ моль}$   $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $3 \text{ моля}$   $\text{H}_2$ ;

б)  $0.25 \text{ моля}$   $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $3 \text{ моля}$   $\text{H}_2$ .

3 (180). pH раствора, полученного при добавлении  $8 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$  КОН к  $1 \text{ л}$   $0.01 \text{ М}$  раствора слабой кислоты НА, равен  $7$ . Рассчитать:

а)  $K_a$  кислоты НА; б) осмотическое давление полученного раствора. ( $T = 298 \text{ К}$ )

4 (180). Гальванический элемент составлен из хлорсеребряного и каломельного электродов. Стандартный потенциал каломельного электрода больше, чем хлорсеребряного на  $0.046 \text{ В}$ . Концентрация анионов  $\text{Cl}^-$  для каломельного электрода в  $100$  раз больше, чем для хлорсеребряного.

Определить:

а) какой из электродов является катодом, а какой — анодом;

б) ЭДС элемента;

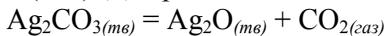
в) реакцию, протекающую в элементе. ( $T = 298 \text{ К}$ )

5 (140). При  $500 \text{ К}$  скорость обратимой элементарной газофазной реакции  $\text{A} = \text{B} + \text{C}$  равна  $10^{-5} \text{ моль}/(\text{л}\cdot\text{с})$  при концентрациях

$C(A) = 10^{-3}$  моль/л,  $C(B) = 10^{-2}$  моль/л и  $C(C) = 0$ . Определить константы скорости прямой и обратной реакции  $k_1$  и  $k_{-1}$ , если для этой реакции при 500 К  $\Delta_r G^\circ_{500} = -500R \cdot \ln 4.1$ .

2003 год

1 (200). Для реакции



константа равновесия  $K_p = 0.014$  при 400 К, а при 500 К  $K_p = 1.4$ . Определить: а) энтальпию ( $\Delta_r H^\circ$ ) и энтропию ( $\Delta_r S^\circ$ ) реакции, считая их независимыми от температуры; б) направление реакции при 450 К, если в объем 8.2 л поместили 1 моль  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , 2 моля  $\text{Ag}_2\text{O}$  и 0.1 моля  $\text{CO}_2$ .

2 (200). Определить pH растворов, полученных смешиванием: а) 1 л 0.2 М раствора  $\text{HCl}$  и 1 л 0.2 М раствора  $\text{AgNO}_3$ ; б) 1 л 0.2 М раствора  $\text{KOH}$  и 1 л 0.1 М раствора  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . ( $\text{IP}(\text{AgCl}) = 1.7 \cdot 10^{-11}$ ;  $\text{IP}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 4 \cdot 10^{-6}$ ).

3 (200). Гальванический элемент составлен из двух водородных электродов ( $T = 298$  К;  $p(\text{H}_2) = 1$  атм), опущенных, соответственно, в водные растворы  $\text{KBr}$  и  $\text{KOH}$ , имеющие равные значения осмотического давления  $\pi = 4.8872$  атм. Определить: а) ЭДС элемента; б) полуреакции на катоде и аноде.

4 (200). Для обратимой элементарной реакции  $A = 2B$  константы скорости  $k_1 = 0.4 \text{ мин}^{-1}$  и  $k_{-1} = 1.0 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Определить скорости прямой и обратной реакции при достижении равновесия, если начальные концентрации были  $C_0(A) = 0.1$  моль/л;  $C_0(B) = 0$ .

2004 год

1 (200). В предварительно вакуумированный сосуд емкостью 0,1 л поместили по 1 молю следующих веществ:  $\text{AB}_3$ ,  $\text{AB}$  и  $\text{B}$ . После установления равновесия:

$\text{AB}_3(\text{тв}) = \text{AB}(\text{тв}) + 2\text{B}(\text{газ})$  при  $T = 300$  К нашли величину химической переменной  $\xi = -0,45$ .

Определить:

а) равновесный состав смеси; б) величины  $K_c$  и  $K_p$  при этой температуре; в) величины  $\Delta_r G_{300}$  и  $\Delta_r G^\circ_{300}$ .

2. (200 б.) В 1 л раствора, содержащего 0,1 моля кислоты  $\text{H}_2\text{A}$  ( $K_{a1} = 10^{-4}$ ;  $K_{a2} = 10^{-8}$ ) и 0,01 моля соли  $\text{NaHA}$ , добавили  $10^{-4}$  моля кислоты

НВ ( $K_a = 10^{-4}$ ). Определить рН раствора и степень диссоциации кислоты НВ.

3 (200). Гальванический элемент состоит из электродов:

1) Fe-пластина ( $m = 0,56$  г) погружена в 0,1 л 0,05 М раствора  $\text{FeSO}_4$ ;

2) Zn-пластина ( $m = 0,98$  г) погружена в 0,1 л 0,01 М раствора  $\text{ZnSO}_4$ .

а) рассчитать  $\Delta E$  элемента; б) написать полуреакции на электродах; в) определить концентрации ионов  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и массу Zn- и Fe- пластин после достижения значения  $\Delta E = 0$ .

$T = 298$  К;  $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.440$  В;  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763$  В;  $M(\text{Fe}) = 56.0$  г/моль;  $M(\text{Zn}) = 65.4$  г/моль.

4 (200). Для реакции  $2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$  известны константы скорости прямой ( $k_1$ ) и обратной ( $k_{-1}$ ) реакций: при  $500$  °С  $k_1 = 2.33 \cdot 10^{-2}$ ;  $k_{-1} = 1,05$  и при  $700$  °С  $k_1 = 9,05$ ;  $k_{-1} = 208$  (размерность  $k_1$  и  $k_{-1}$  [л/моль·с]).

Рассчитать:

а) скорость реакции при  $500$  °С и концентрациях  $C(\text{HI}) = C(\text{H}_2) = C(\text{I}_2) = 10^{-2}$  моль/л;

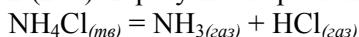
б) энергии активации и предэкспоненциальные множители прямой и обратной реакции;

в)  $\Delta_r H^\circ$  и  $\Delta_r S^\circ$  этой реакции, считая, что они не зависят от температуры.

2005 год

1 (150). Для реакции 1)  $A_{(г)} + B_{(г)} = D_{(ж)}$   $\Delta_r G^\circ_{298} = 30.0$  кДж/моль. Рассчитать  $K_p$  для реакции 2)  $A_{(г)} + B_{(г)} = D_{(г)}$ , если известно, что давление насыщенного пара над жидким D равно 2 атм при 298 К.

2 (200). В результате разложения твердой соли



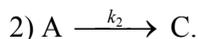
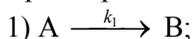
в вакуумированном сосуде при  $T = 500$  К установилось общее равновесное давление  $P = 0.04$  атм. После добавления  $\text{NH}_3_{(г)}$  общее начальное давление в системе стало равным 0.05 атм, после чего система пришла к новому равновесию. Найти а)  $\Delta_r G_{500}$  сразу после добавления аммиака и  $\Delta_r G^\circ_{500}$ ; б) парциальные давления газообразных продуктов после установления нового равновесия.

3 (150). Водный раствор кислоты  $\text{H}_2\text{A}$ , сильной по первой ступени, концентрация которой  $C_0 = 8 \cdot 10^{-4}$  моль/л, имеет рН = 3. Определить:

а)  $K_{a2}$ ; б) осмотическое давление раствора кислоты при 298 К.

4 (150). ЭДС концентрационного элемента, составленного из двух магниевых электродов, равна 0.10 В при  $T = 298$  К. Первый электрод представляет собой магниевую пластину, погруженную в 0.01 М раствор  $Mg(NO_3)_2$ . Второй — магниевую пластину, погруженную в насыщенный раствор  $Mg(OH)_2$ , в который добавлен КОН до  $pH = 11$ . Определить: а) ПР для  $Mg(OH)_2$ ; б) катод, анод; в)  $\Delta G_{298}$  процесса.

5 (200). Вещество А превращается в В и С по параллельным элементарным реакциям:



Скорость расходования А в три раза больше скорости образования С.

Определить: а) во сколько раз скорость образования С отличается от скорости образования В; б) какова размерность  $k_1$  и  $k_2$ ; в) написать уравнение зависимости константы скорости от температуры; указать размерность энергии активации.

## Контрольные работы №4

2000 год

1 (100). Для изобарного процесса  $2A_{(г\text{аз})} = A_{2(г\text{аз})}$  рассчитать изменение энтропий для превращения 1 моля  $A$  при 596 К, если известно, что в стандартных условиях ( $p = 1$  атм,  $T = 298$  К) числа микросостояний, соответствующие одной частице  $A$  и  $A_2$ , равны  $\omega(A) = 10^{10}$ ,  $\omega(A_2) = 10^{14}$ . Считать, что теплоемкость газов не зависит от температуры, вкладом колебательной составляющей для  $A_2$  пренебречь.

2 (110). В результате разложения твердой соли



в вакуумированном сосуде установилось равновесное давление  $p = 0.6$  атм ( $T = 298$  К). Затем в систему добавили 0.1 атм  $\text{H}_2\text{S}$ . Рассчитать: а)  $\Delta_r G^\circ_{298}$  и  $\Delta_r G_{298}$ ; б) парциальные давления газов после установления равновесия.

3 (110). В 1 л воды поместили  $10^{-3}$  моль  $\text{CaSO}_4$  ( $\text{PP} = 10^{-5}$ ). Определить: а) концентрацию  $\text{Ca}^{2+}$ ; б) концентрацию  $\text{Ca}^{2+}$  после добавления 0.1 моль  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; в) осмотическое давление раствора б).  $T = 298$  К.

4 (120). В 1 л буферного раствора с  $\text{pH} = 3$  растворили  $10^{-3}$  моль кислоты  $\text{H}_2\text{A}$  ( $K_{a1} = 10^{-2}$ ,  $K_{a2} = 10^{-4}$ ). Вычислить концентрации  $\text{H}_2\text{A}$ ,  $\text{HA}^-$  и  $\text{A}^{2-}$  в этом растворе.

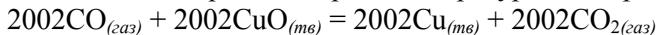
5 (150). Гальванический элемент составлен из водородного электрода ( $p(\text{H}_2) = 1$  атм, 0.1 М раствор кислоты  $\text{HX}$ ,  $K_a(\text{HX}) = 10^{-5}$ ) и серебряного электрода (0.1 М раствор той же кислоты  $\text{HX}$ , содержащий осадок  $\text{AgX}$ ,  $\text{PP}(\text{AgX}) = 10^{-13}$ ,  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.800$  В). а) Определить катод, анод и величину ЭДС элемента; б) написать уравнения реакций на электродах.

6 (110). Константа скорости реакции  $A \rightarrow B$  равна  $k = 4.95$  л/(моль·с). Определить, за какое время 99%  $A$  превратится в  $B$ , если начальная концентрация  $C_0(A) = 0.1$  моль/л.

2001 год

1 (100). Для процесса перехода 1 моля идеального газа из состояния 1 ( $V_1 = 112$  л,  $P_1 = 0.2$  атм) в состояние 2 ( $P_2 = 1$  атм,  $T_2 = 298$  К) определить: а)  $\Delta U$ ; б)  $\Delta H$ ; в)  $\Delta S$ .

2 (110). Известно, что при некоторой температуре  $T$  для реакции

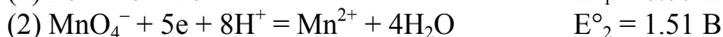


$\Delta_r G^\circ_T = 0$ . В закрытый объем при этой температуре  $T$  поместили по 1 моль  $\text{CO}$  и  $\text{CuO}$ , и по 0.2 моль  $\text{Cu}$  и  $\text{CO}_2$ . Определить: а) направление реакции; б) равновесный состав; в) равновесное значение химической переменной.

3 (110). Рассчитать рН и осмотическое давление при  $T = 298 \text{ K}$  раствора полученного смешением 1 л 0.02 М раствора кислоты  $\text{HA}$  ( $K_a = 10^{-4}$ ) и 1 л 0.04 М раствора ее соли  $\text{NaA}$ .

4 (120). К 1 л раствора, содержащего по 0.05 моль кислот  $\text{HCl}$  и  $\text{HI}$ , добавили 0.09 моль соли  $\text{AgNO}_3$ . Найти концентрации частиц  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$  и рН раствора после достижения равновесия. Принять значения произведений растворимости  $10^{-10}$  для  $\text{AgCl}$  и  $10^{-16}$  для  $\text{AgI}$ .

5 (150). Гальванический элемент составлен из двух электродов:



Начальные концентрации участвующих в реакции частиц равны (моль/л):  $C_0(\text{Fe}^{3+}) = C_0(\text{Fe}^{2+}) = 0.005$ ;  $C_0(\text{MnO}_4^-) = C_0(\text{Mn}^{2+}) = 0.001$ ;  $C_0(\text{H}^+) = 0.01$ . Температура 298 К, объемы растворов (1) и (2) равны. Определить: а) протекающую в элементе реакцию; б) анод и катод; в)  $\Delta E$  и  $\Delta E^\circ$ ; г) рН раствора (2) после достижения равновесия.

6 (110). При одинаковой начальной концентрации  $A$  элементарная необратимая реакция  $2A \rightarrow B$  проходит за одинаковое время на 50% при 300 К и на 60% при 310 К. Найти энергию активации реакции.

## Экзаменационные работы

2000/2001 (1500)

- Для частиц  $\text{IF}_3$ ,  $\text{IF}_5$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{IO}_6^-$  определить:
  - стерическое число и пространственное строение;
  - ковалентность атома I;
  - какие из нейтральных частиц имеют дипольный момент.
- Для молекулы  ${}^{35}_{17}\text{Cl}{}^{19}_9\text{F}$  :
  - найти число нейтронов в каждом атоме;
  - построить энергетическую диаграмму молекулярных орбиталей и определить порядок связи.
- Для процесса изобарного охлаждения 1 моля газообразного  $\text{SO}_2$  от 400 до 300 К определить  $\Delta H$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta S$ . В расчетах принять, что колебательные степени свободы не возбуждены.
- Для реакции  $\text{A}_{(m6)} + 2\text{B}_{(газ)} = \text{C}_{(m6)} + 2\text{D}_{(газ)}$  при  $T = 500$  К и парциальных давлениях  $p(\text{A}) = 0.10$  атм,  $p(\text{D}) = 0.15$  атм энергия Гиббса реакции  $\Delta_r G = 500R \ln 225$ . Определить:
  - направление реакции и  $K_p$ ;
  - равновесный состав (в молях), если система первоначально содержала  $n(\text{A}) = n(\text{B}) = 0.1$  моль,  $n(\text{C}) = n(\text{D}) = 0.15$  моль.
- Определить:
  - начальную концентрацию раствора аммиака, если его  $\text{pH} = 10$ ;
  - растворимость  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  ( $K_{\text{IP}} = 10^{-15}$ ) в растворе аммиака, для которого  $\text{pH} = 11$ .
- В два стакана, содержащих по 1 л 0.02 М раствора  $\text{HCl}$ , добавили 0.01 моль  $\text{KOH}$  и 0,02 моль  $\text{NaOH}$ , соответственно. Из водородных электродов ( $p(\text{H}_2) = 1$  атм,  $T = 298$  К), помещенных в полученные растворы, составили гальванический элемент.
  - Определить анод и катод;
  - написать электродные реакции;
  - рассчитать ЭДС элемента.
- Константа реакции  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}_{(газ)} = \text{C}_2\text{H}_4_{(газ)} + \text{HI}_{(газ)}$  равна  $k = 10^{14} \exp(-220915/RT) \text{ c}^{-1}$ . Реакция происходит в замкнутом объеме при 400 °С. В начальный момент система содержала этилийодид с давлением 0.1 атм и азот с давлением 0.05 атм. Через какое время давление в системе возрастет на 20%?

### 2001/2002 (1500 б)

1. Энергия электрона в ионе  $N^{6+}$  равна  $-74$  эВ. Какие значения квантовых чисел ( $n, l, m, m_s$ ) может иметь этот электрон?
2. а) Какие из молекул  $AlF_3, PF_3, ClF_3$  обладают дипольным моментом?  
б) Какова геометрия частиц  $AlO_2^-, PO_2^-, PO_2^+, ClO_2^-, ClO_3^-$ ?  
в) Используя метод МО, сравнить устойчивость частиц  $ClO^+, ClO$  и  $ClO^-$ . Какие из них можно обнаружить методом ЭПР?
3. Для процесса перехода 3 молей идеального трехатомного газа из состояния 1 ( $P_1 = 0.6$  атм;  $T_1 = 298$  К) в состояние 2 ( $P_2 = 1$  атм;  $V_2 = 73.2$  л) определить  $\Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta G$ .
4. Для реакции  $2A_{(газ)} = B_{(газ)} + C_{(мол)}$  при  $T = 298$  К выполняется соотношение  $\Delta_r H^\circ_T / T = \Delta_r S^\circ_T = -20$  Дж/К.  
а) Найти  $K_p$  и  $K_c$ ;  
б) рассчитать равновесный состав в молях, если объем сосуда равен 100 л, а начальная концентрация  $C(A) = 0.1$  моль/л;  
в) как изменятся  $K_p$  и  $K_c$  при увеличении температуры? Ответ обосновать.
5. Для реакции  $2Cu_{(мол)} + 2H^+ + 2I^- = 2CuI_{(мол)} + H_{2(газ)}$ , протекающей в гальваническом элементе, константа равновесия  $K = 1.87 \cdot 10^6$ . Начальные условия:  $n_0(Cu) = 1$  моль,  $n_0(CuI) = 10$  моль,  $C_0(H^+) = 1$  моль/л,  $C_0(I^-) = 0.1$  моль/л,  $p_0(H_2) = 1$  атм. Определить: а) полуреакции на катоде и аноде; б)  $E^\circ$  и  $E$  анода; в)  $\Delta E$  элемента.
6. Для раствора, содержащего одинаковые молярные концентрации аммиака и хлорида аммония, с  $pH = 9$  определить: а)  $K_b(NH_3)$ ; б) растворимость  $Mn(OH)_2$  в этом растворе.
7. Вещество А превращается по двум параллельным реакциям:  
(1)  $A \xrightarrow{k_1} B$  и (2)  $A \xrightarrow{k_2} C$ . При  $77^\circ C$  и  $C_0(A) = 0.1$  моль/л скорость расходования А  $v(A) = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/(л·с), а скорость образования В  $v(B) = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/(л·с). Найти энергии активации реакций 1 и 2, считая предэкспоненциальные множители уравнения Аррениуса  $k_{01} = k_{02} \approx 10^{13} \text{ с}^{-1}$ .

### 2002/2003 (1500 б)

1. а) Чему равна ковалентность Se в основном и возбужденных состояниях? Написать электронные конфигурации этих состояний.

- б) Предложить геометрическое строение фторидов селена  $\text{SeF}_n$ , соответствующих разным значениям ковалентности атома селена. Какие из них и почему имеют постоянный дипольный момент?
2. Изобразить энергетическую диаграмму МО для частицы  $\text{BN}$ . Определить кратность связи для частиц  $\text{BN}^-$ ,  $\text{BN}$ ,  $\text{BN}^+$ .
3. Рассчитать изменение энергии в реакции  $\text{He}^+ + \text{H} = \text{He} + \text{H}^+$ . В расчетах принять, что энергия межэлектронного отталкивания в атоме  $\text{He}$  равна 29.8 эВ.
4. Рассчитать изменение энтальпии и энтропии при изобарном нагревании смеси газов, состоящей из 1 моля  $\text{Ar}$  и 1 моля  $\text{O}_2$ , от 300 до 400 К.
5. В вакуумированный сосуд помещен избыток твердого вещества  $\text{AB}_2$ . При нагревании в системе устанавливается равновесие  $\text{AB}_{2(\text{тв})} = \text{A}_{(\text{газ})} + 2\text{B}_{(\text{газ})}$ . При 300 К равновесное давление равно 0.3 атм, при 350 К — 0.6 атм. Найти: а)  $\Delta_r H^\circ$  и  $\Delta_r S^\circ$ , считая их не зависящими от температуры; б) конечные давления  $\text{A}$  и  $\text{B}$  в сосуде объемом 24.6 л при 300 К, в который помещено 0.05 моль вещества  $\text{AB}_2$ .
6. Определить pH раствора, полученного смешиванием 0.8 л 0.2 М раствора  $\text{NaHA}$  и 0.2 л 0.8 М раствора  $\text{Na}_2\text{A}$ . Кислота  $\text{H}_2\text{A}$  по первой ступени сильная, а  $K_{a2} = 10^{-5}$ .
7. В гальваническом элементе при 25 °С протекает реакция  $\text{CuSO}_4 + \text{Zn} = \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$ . Для этой реакции  $\Delta_r G^\circ = -212.72$  кДж.
- а) Написать полуреакции, протекающие на катоде и аноде;
- б) определить ЭДС элемента при концентрациях  $[\text{CuSO}_4] = 0.1$  моль/л и  $[\text{ZnSO}_4] = 0.01$  моль/л.
8. Скорости элементарной необратимой реакции  $x\text{A} + y\text{B} = \text{C} + \text{D}$  равны  $2.5 \cdot 10^{-2}$  и  $2.5 \cdot 10^{-5}$  моль/л·с при  $\text{C}(\text{A}) = \text{C}(\text{B}) = 0.1$  моль/л и  $\text{C}(\text{A}) = \text{C}(\text{B}) = 0.01$  моль/л, соответственно. Определить молекулярность и константу скорости реакции.

### 2003/2004 (1500 баллов)

- 1 (60). Написать электронную конфигурацию иона  $\text{Mn}^{4+}$ .
- 2 (90). Построить энергетическую диаграмму молекулярных орбиталей частицы  $\text{BN}^-$ . Определить кратность связи. Установить, является ли частица парамагнитной.

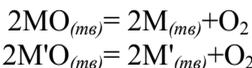
3 (100). Для молекул  $\text{COF}_2$ ,  $\text{SOF}_2$ ,  $\text{CF}_4$  и  $\text{SF}_6$  определить: а) методом Гиллеспи пространственное строение; б) тип гибридизации; в) какие молекулы имеют дипольный момент.

4 (90). Можно ли при помощи электромагнитного излучения с энергией 40.8 эВ перевести частицу  $\text{He}^+$  из невозбужденного в возбужденное состояние? Ответ обосновать.

5 (120). Для углеводорода  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  при полном возбуждении всех степеней свободы движений молекулярная теплоемкость при постоянном давлении равна  $16R$ . Определить природу углеводорода и качественно изобразить ПМР спектр.

6 (200). При плавлении 0.1 моля твердого вещества  $A_{(мс)}$  при нормальной температуре плавления  $T_{пл} = 300 \text{ К}$  ( $P = 1 \text{ атм}$ ) поглощается 6 кДж теплоты. Определить изменение стандартной энергии Гиббса при плавлении 1 моля  $A_{(мс)}$  при 400 К. В расчетах принять  $c_p(A_{(мс)}) = 25 \text{ кДж/моль}\cdot\text{К}$  и  $c_p(A_{(жс)}) = 30 \text{ кДж/моль}\cdot\text{К}$ .

7 (200). Сосуд объемом 10 л, содержащий по 1 молю оксидов  $\text{MO}$  и  $\text{M}'\text{O}$ , нагрели до 1000 К. При этой температуре для реакции разложения оксидов



$K_p$ , соответственно, равны 0.41 и 1.41. Определить равновесное количество всех веществ в молях.

8 (220). В 1 л воды растворили 0.2 моля уксусной кислоты  $\text{HOAc}$  ( $K_a = 1 \cdot 10^{-5}$ ) и 0.1 моля  $\text{NaOH}$ . Затем в полученный раствор добавили  $10^{-4}$  моля  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Оценить равновесные концентрации частиц  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{HSO}_3^-$  и  $\text{H}_2\text{SO}_3$ . Для кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_3$   $K_{a1} = 1 \cdot 10^{-2}$  и  $K_{a2} = 1 \cdot 10^{-7}$ .

9 (220). Первоначально водный раствор содержал нитраты  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$  с концентрациями, равными 1 моль/л. Написать реакцию, протекающую в растворе. Определить состав раствора после достижения равновесия. Стандартные электродные потенциалы  $E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1.61 \text{ В}$ ,  $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.15 \text{ В}$ . Температура раствора  $25^\circ\text{C}$ .

10 (200). Константа скорости реакции раскручивания двойной спирали ДНК при  $37^\circ\text{C}$  равна  $6.0 \text{ мин}^{-1}$ . Рассчитать: а) предэкспоненциальный множитель, если энергия активации равна 83 кДж/моль; б) за какое время степень превращения ДНК составит 50%.

## 2004/2005 (1500 баллов)

1 (150). а) Сформулируйте правило Хунда.

б) Напишите электронные конфигурации следующих ионов:  $P^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ . Укажите парамагнитные ионы.

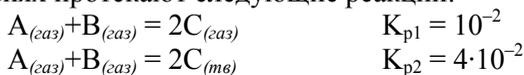
в) Приведите пример иона, имеющего электронную конфигурацию  $[Kr]4d^1$ .

2 (150). Пользуясь правилами Гиллеспи-Найхольма, опишите геометрию следующих молекул:  $AsCl_2F$ ,  $AsCl_3F_2$ ,  $AsClF_4$ . Какие из них имеют дипольный момент? Сколько сигналов можно ожидать в спектре  $^{19}F$  ЯМР?

3 (200). Энергия связи в двухатомном катионе  $AB^+$  больше, чем в двухатомной молекуле  $AB$ . Приведите пример такой молекулы и постройте для нее энергетическую диаграмму МО. Рассчитайте предельные значения теплоемкости  $c_p$  для  $AB$  и  $AB^+$ .

4 (200). Для воды в жидком и твердом состоянии:  $\Delta H_{f, 298}^\circ(H_2O_{(ж)}) = -286$  кДж/моль;  $\Delta H_{f, 298}^\circ(H_2O_{(ме)}) = -292$  кДж/моль;  $c_p^\circ(H_2O_{(ж)}) = 75$  Дж/моль·К;  $c_p^\circ(H_2O_{(ме)}) = 38$  Дж/моль·К. Рассчитайте  $\Delta H^\circ$  плавления льда при  $0^\circ C$  в предположении, что теплоемкости не зависят от температуры.

5 (200). В вакуумированный сосуд объемом 1 л поместили по 0.1 моля веществ А и В и 1 моль вещества С. Сосуд нагрели до 500 К. Определить равновесный состав в молях, если известно, что при этих условиях протекают следующие реакции:



6 (200). К 0.7 л 0.3 М раствора  $NH_4Br$  добавили 0.8 л 0.15 М раствора  $NH_3$ . Определить рН и осмотическое давление полученного раствора.  $pK_a(NH_4^+) = 9.25$ .  $T = 298$  К.

7 (200). Гальванический элемент составлен из водородного электрода ( $p(H_2) = 1$  атм; 1 М раствор  $HBr$ ) и серебряного электрода (1 М раствор  $HBr$ , содержащий осадок  $AgBr$ ).  $T = 298$  К.  $IP(AgBr) = 10^{-13}$ .  $E^\circ(Ag^+/Ag) = 0.800$  В. Определите ЭДС элемента. Напишите уравнения полуреакций на катоде и аноде. Можно ли получить величину ЭДС элемента, равную нулю, добавлением в исходные растворы электролитов равных количеств растворимой соли  $NaBr$ ? (Ответ подтвердить расчетом).

8 (200). Вещество А по необратимым реакциям первого порядка параллельно превращается в вещества В и С. Скорости расходования А и образования В при концентрации  $C(A) = 0.2$  моль/л и  $T = 300$  К составляют  $0.1$  моль/л·с и  $0.2$  моль/л·с, соответственно. Определите энергию активации реакций образования веществ В и С, если предэкспоненциальные множители для этих реакций равны  $10^{13} \text{ с}^{-1}$ .

### 2005/2006 (1500 баллов)

1. Для основного и первого возбужденного состояний Ne написать электронные конфигурации и определить число электронов в них с квантовым числом  $l = 0$ .
2. Дать определение связывающей и разрыхляющей МО. Сравнить длины связей и энергии диссоциации частиц CN и CN<sup>-</sup>. Какая из частиц может быть обнаружена методом ЭПР?
3. Определить пространственное строение частиц SF<sub>2</sub>, SF<sub>4</sub> и SF<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Ответ обосновать. Указать молекулы, обладающие постоянным дипольным моментом.
4. Определить тепловой эффект реакции  $\text{H} + \text{HF}^+ = \text{HF} + \text{H}^+$ . Изобразить энергетическую диаграмму системы. Потенциал ионизации HF равен 15.2 эВ.
5. При изобарном нагревании 0.5 моля идеального газа от 300 до 600 К изменение энтальпии составило  $\Delta H = 3116$  Дж. а) Доказать, что идеальный газ является одноатомным. б) Определить изменение энтропии  $\Delta S$  в этом процессе.
6. Для реакции  $2\text{MO}_{(m\text{e})} = 2\text{M}_{(m\text{e})} + \text{O}_{2(g\text{az})}$  величина  $\Delta_r G^\circ_{300} = 5740$  Дж. В вакуумированный сосуд объемом 24.6 л поместили при 300 К по 0.1 моля MO<sub>(me)</sub>, M<sub>(me)</sub> и O<sub>2(gaz)</sub>. Определить величины K<sub>p</sub>, K<sub>c</sub> и равновесный состав смеси (в молях). Установить, изменится ли равновесное давление O<sub>2</sub>: а) при повышении температуры; б) при добавлении в сосуд 0.1 моля инертного газа. Ответы обосновать.
7. При смешивании равных объемов растворов HCl и AgNO<sub>3</sub> одинаковой молярной концентрации выпадает осадок AgCl, а раствор над ним имеет pH = 2. Определить: а) начальные концентрации HCl и AgNO<sub>3</sub>; б) осмотическое давление раствора над осадком; в) концентрацию Ag<sup>+</sup> в растворе над осадком.  $P(\text{AgCl}) = 10^{-10}$ ,  $T = 298$  К.

8. Гальванический элемент составлен из электродов: 1) металлическое олово (Sn), погруженное в раствор  $\text{SnSO}_4$  с концентрацией  $C_0(\text{SnSO}_4) = 0.1$  моль/л; 2) металлическая платина (Pt), погруженная в раствор смеси солей  $\text{SnSO}_4$  и  $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$  с концентрациями  $C_0(\text{SnSO}_4) = C_0(\text{Sn}(\text{SO}_4)_2) = 0.1$  моль/л.  $T = 298 \text{ K}$ ,  $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.14 \text{ В}$ ,  $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.15 \text{ В}$ . а) Определить катод, анод и рассчитать ЭДС элемента; б) написать уравнение реакции, протекающей в элементе; в) рассчитать константу равновесия и  $\Delta_r G^\circ_{298}$ .

9. Время полупревращения для элементарной реакции  $A \rightarrow B + C$  уменьшается в 2 раза при увеличении температуры от 300 до 310 К. Определить энергию активации реакции.

## ОТВЕТЫ

### Контрольные работы № 1

2000 год

1.  $n = 2$ ;  $l = 0, 1$ ;  $m = 0, \pm 1$ ;  $m_s = \pm 1/2$ . 2.  $\text{S}^{2-}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ , 0 неспаренных электронов;  $\text{Ce}^{1+}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^2 5s^2 5p^6 6s^1$ , 3 неспаренных электрона. 3. Mg:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ . 4.  $\text{CN}^+$ :  $(\sigma)^2(\pi)^2$  (порядок связи — 2);  $\text{CN}^-$ :  $(\sigma)^2(\pi)^4$  (порядок связи — 3). 5. Стерическое число:  $\text{CF}_3^+$  — 3 (треугольник),  $\text{CF}_3^-$  — 4 (пирамида),  $\text{SCl}_4$  — 5 (ходули),  $\text{SO}_3^{2-}$  — 4 (пирамида). 6. У  $\text{HCl}^+$  на 0.85 эВ больше. 7. 1,2,3-трихлорбензол, дипольный момент 2.2 D.

2001 год

1. Э — селен, число протонов — 34,  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$ . 2. Энергия диссоциации C–H равна 409 кДж/моль. 3.  $(\sigma)^2(\pi)^4(\pi^*)^2$  (кратность связи — 2). 4. Стерическое число:  $\text{SiH}_3^+$  — 3 (треугольник),  $\text{IO}_2\text{Cl}_3$  — 5 (тригональная бипирамида). 5.  $\Delta E = -36.3 \text{ эВ}$ . 6. Этилметилловый эфир.

2002 год

1.  $\text{Mo}^{5+}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^1$ , для валентного электрона  $n = 4$ ,  $l = 2$ ,  $m = -2$ ,  $m_s = +1/2$ . 2.  $\text{NO}$ :  $(\sigma)^2(\pi)^4(\pi^*)^1$ ;  $\text{NO}^+$ :  $(\sigma)^2(\pi)^4(\pi^*)^0$ ;  $\text{NO}^-$ :  $(\sigma)^2(\pi)^4(\pi^*)^2$ . 3. Стерическое число:  $\text{SeF}_2\text{Cl}_2$  — 5 (ходули,  $d \neq 0$ ),

$\text{SeO}_3^{2-}$  — 4 (пирамида,  $d = 0$ ),  $\text{XeO}_3$  — 4 (пирамида,  $d \neq 0$ ). 4. В реакции выделяется 95.2 эВ, для возбуждения  $\text{Be}^{3+}$  на второй уровень необходимо затратить 163.2 эВ. 5. Первая реакция выгоднее на 149 кДж/моль. 6. а) газ одноатомный, б)  $-8.64$  Дж/моль·К.

2003 год

1.  $\text{Be}$ ,  $n = 4$ ,  $l = 3$ . 2.  $\text{Tc}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^5 5s^2$ ,  $\text{Tc}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^3$ . 3.  $\text{FO}$ :  $(\sigma)^2(\pi)^4(\pi^*)^3$ ;  $\text{FO}^-$ :  $(\sigma)^2(\pi)^4(\pi^*)^4$ ; 4.  $\Delta E = -8.29$  эВ. 5. Стерическое число:  $\text{IF}_2\text{Cl}_2^+$  — 5 (ходули, имеется два неэквивалентных атома фтора). 6. По одному атому  $sp^3$  и  $sp^2$ , в молекуле ацетальдегида прочность связи больше. 7.  $\Delta U = 373.95$  Дж,  $\ln(\omega_{\kappa}/\omega_{\text{H}}) = 0.035$ .

2004 год

1.  $\text{Ir}^{4+}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^5$ , для  $^{192}\text{Ir}$  число нейтронов 115. 2.  $\text{PO}$ :  $(\sigma)^2(\pi)^4(\pi^*)^1$ ;  $\text{PO}^+$ :  $(\sigma)^2(\pi)^4(\pi^*)^0$  с помощью ЭПР можно определить обе частицы, энергия связи  $\text{PO}^+$  больше. 3. Стерическое число:  $\text{PBr}_5$  — 5 (тригональная бипирамида,  $d = 0$ ),  $\text{XeO}_2\text{F}_2^-$  — 4 (тетраэдр,  $d \neq 0$ ),  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  — 4 (два треугольника, соединенные атомами серы,  $d = 0$ ). 4.  $\ln \omega = 3.61$ . 5.  $I = -0.43$  эВ. 6.  $n = 20$  моль,  $\Delta H = 41.55$  кДж,  $\Delta U = 24.93$  кДж,  $\Delta S = 71.72$  Дж/К. 7. парадихлорбензол.

2005 год

1.  $\text{Pr}^{4+}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^4 5s^2 5p^6$ , 59 протонов, 1 неспаренный электрон. 2.  $\Delta E = -40.8$  эВ. 3. Стерическое число:  $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$  — 3 и 3 (два тетраэдра, соединенные связью N–B),  $\text{NSF}_3$  — 4 (тетраэдр),  $\text{IF}_2\text{O}_2^-$  — 4 (тетраэдр). 4.  $\text{OH}$ :  $(\sigma)^2(n)^3$ ;  $\text{OH}^-$ :  $(\sigma)^2(n)^4$ ;  $\text{O}_2$ :  $(\sigma)^2(\pi)^4(\pi^*)^2$ ;  $\text{O}_2^-$ :  $(\sigma)^2(\pi)^4(\pi^*)^3$ . Обнаружить ЭПР можно все кроме  $\text{OH}^-$ . 5.  $V_{\kappa}/V_{\text{H}} = e^{-2}$ . 6. а)  $Q = \Delta U = 12.465 \cdot (T_2 - T_1)$  Дж,  $W = 0$ ,  $\Delta H = 20.775 \cdot (T_2 - T_1)$  Дж,  $\Delta S = 12.465 \cdot \ln(T_2/T_1)$  Дж/К; б) а)  $Q = \Delta H = 20.775 \cdot (T_2 - T_1)$  Дж,  $\Delta U = 12.465 \cdot (T_2 - T_1)$  Дж,  $W = 8.31 \cdot (T_2 - T_1)$  Дж,  $\Delta S = 20.775 \cdot \ln(T_2/T_1)$  Дж/К. 7. диметиловый эфир.

## Контрольные работы № 2

2000 год

1.  $W = 0$ ;  $Q = \Delta U + W = \Delta U = 4R = 33.256$  Дж;  $\Delta S = 0.111$  Дж/К;  $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = 6R = 49.884$  Дж. 2.  $\Delta H_{\text{исп}} = \Delta H_{f, 373(\text{газ})}^{\circ} - \Delta H_{f, 373(\text{ж})}^{\circ} =$

$\{\Delta H_{f,298(\text{caз})}^{\circ} + c_{p(\text{caз})}\Delta T_{298 \rightarrow 373}\} - \{\Delta H_{f,298(\text{oc})}^{\circ} + c_{p(\text{oc})}\Delta T_{298 \rightarrow 373}\} = 40.9 \text{ кДж/моль}$ .  
 $Q_{\text{исп}} = -\Delta H_{\text{исп}} \approx -40.9 \text{ кДж/моль}$ .  $\Delta G_{\text{исп}} = 0 \Rightarrow \Delta S_{\text{исп}} = \Delta H_{\text{исп}}/T_{\text{исп}} = 110 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ . **3.**  $\Delta_r S^{\circ}_{298} = R \ln K_{p,298} = 5.8 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ .  $K_{p,500} = K_{p,298} = 2.0$ . **4. а)**  $\Pi_v = 0.2 = K_v$ , состояние остается равновесным, состав  $(\bar{v}_A; \bar{v}_B; \bar{v}_C) = (5; 3; 3) \text{ моль}$ ; **б)**  $\Pi_v = 0.25 > K_v$ , процесс пойдет в сторону исходных веществ.  $(\bar{v}_A; \bar{v}_B; \bar{v}_C) = (6.23; 2.23; 2.77) \text{ моль}$ .

2001 год

**1.**  $\Delta U = Q = 2400R \Rightarrow c_v(X) = 7.25R$ ;  $c_p(X) = c_v(X) + R = 8.25R = 68.59 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ .  $\Delta S = 8R \ln(300/298) = 46.10 \text{ Дж/К}$ . **2.**  $\Delta_{\text{исп}} S^{\circ}_T = \Delta_{\text{исп}} H^{\circ}_T/T = R \ln(\omega_{(\text{caз})}/\omega_{(\text{oc})})$ , откуда  $\omega_{(\text{caз})}/\omega_{(\text{oc})} = \exp(\Delta_{\text{исп}} H^{\circ}_T/RT) = 5.21 \cdot 10^4$ . **3. а)**  $\Delta v(\text{MeO}) = -\xi$ ,  $\Delta v(\text{Me}) = \xi$ ,  $\Delta v(\text{O}_2) = 0.5\xi \Rightarrow$  равновесный состав  $(\bar{v}(\text{MeO}); \bar{v}(\text{Me}); \bar{v}(\text{O}_2)) = (0.8; 1.2; 0.1) \text{ моль}$ ;  $\bar{p}(\text{O}_2) = 0.01 \text{ атм}$ . **б)**  $K_p = \bar{p}(\text{O}_2) = 0.01 \text{ атм}$ .  $K_c = \bar{c}(\text{O}_2) = \bar{p}(\text{O}_2)/RT = 1,22 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ . **4. а)**  $\Delta_r S^{\circ}_{298} = \Delta_r S^{\circ}_T = 176 \text{ Дж/К}$ ; **б)**  $\Delta_r H^{\circ}_{350} = \Delta_r H_{300} \Rightarrow K_{p,350} = 2.84 \Rightarrow \bar{x}(\text{NO}_2) = 0.784$ .

2002 год

**1.**  $T = 333 \text{ К}$ . **2.**  $[\text{Cl}^-] = 10^{-3} \text{ моль/л}$ ,  $[\text{H}^+] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$  (разбавление!),  $[\text{Ag}^+] = \text{PP}/[\text{Cl}^-] = 1.7 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$ .  $\text{pH} = 2.7$ .  $\pi = ([\text{H}^+] + [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-])RT = 9.8 \cdot 10^{-2} \text{ атм}$ . **3.** Условия осаждения гидроксида —  $\text{PP} < [\text{Me}^{y+}][\text{OH}^-]^y$ , подставим в него  $[\text{H}^+] = K_w/[\text{OH}^-]$  и прологарифмируем. Полученное выражение,  $\lg \text{PP} < \lg[\text{Me}^{y+}] + y(\lg K_w - \lg[\text{H}^+])$ , легко преобразуется к требуемому виду. **4.**  $\text{pH} = 5$ ;  $C(\text{HX}) = 10^{-4} \text{ моль/л}$ .  $[X^-] = C(\text{HX}) \cdot \alpha = 10^{-5} \text{ моль/л}$ ,  $[\text{HX}] = C(\text{HX}) \cdot (1 - \alpha) = 9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$ .  $K_a = [\text{H}^+][X^-]/[\text{HX}] = 1.1 \cdot 10^{-6}$ ,  $K_h = K_w/K_a = 9.1 \cdot 10^{-9}$ . **5.**  $K_p = 122.5$ ;  $\Pi_p = 40 < K_p \Rightarrow$  реакция пойдет в сторону образования  $\text{CO}$ .  $\bar{p}(\text{CO}_2) = 6.21 \text{ атм}$ ,  $\bar{p}(\text{CO}) = 27.58 \text{ атм}$ ,  $\bar{n}(\text{CO}_2) = 0.621 \text{ моль}$ ,  $\bar{n}(\text{CO}) = 2.758 \text{ моль}$ .

2003 год

**1. а)**  $K_p = 1.04$ ;  $K_c = K_p \cdot RT = 51.9$ . **б)**  $(\bar{v}(\text{A}_2); \bar{v}(\text{A})) = (0.0142; 0.2716) \text{ моль}$ . **в)**  $\xi = -\Delta v(\text{A}_2) = 0.0858 \text{ моль}$ . **2. а)**  $L_a = [\text{M}^{2+}] = (\text{PP}/4)^{1/3} = 10^{-5} \text{ моль/л}$ . **б)**  $L_b = [\text{M}^{2+}] = 4 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}$ . **3. а)**  $\text{pH}(\text{HCl}) = 1$ ;  $K_a(\text{HA}) = 0.05$ ;  $\text{pH}(\text{HA}) = 1.3$ ; **б)**  $\text{pH} = 1.15$ ;  $[\text{Cl}^-] = 0.05 \text{ моль/л}$ ;  $[\text{H}^+] = 0.071 \text{ моль/л}$ ;  $[\text{A}^-] = 0.021 \text{ моль/л}$  и  $[\text{HA}] = 0.029 \text{ моль/л}$ . **4.**  $\bar{p} = 0.5 \text{ атм}$ ; **а)** уменьш-

шение давления будет способствовать смещению равновесия вправо; б) уменьшение температуры — влево.

2004 год

**1.** а)  $K_c = K_p/RT = 4.2 \cdot 10^{-2}$ ; б)  $P_{общ} = 5.4$  атм. **2.** а)  $pH = 3$ ; б)  $[A^-] = 4 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $[B^-] = 6 \cdot 10^{-4}$  моль/л. **3.**  $x = 2$ . **4.** а)  $pH = 12.3$ ; б)  $L(Ca(OH)_2) = (PP(Ca(OH)_2)/4)^{1/3} = [Ca^{2+}] = 10^{-2}$  моль/л;  $[Cd^{2+}] = PP(Ca(OH)_2)/[OH^-]^2 = 5 \cdot 10^{-11}$ ; в)  $\pi = 0,73$  атм.

2005 год

**1.** а)  $pH = 11$ ; б)  $[Ni^{2+}] = PP/[OH^-]^2 = 1.2 \cdot 10^{-10}$  моль/л; в)  $\pi = 0.042 \cdot RT = 1,026$  атм. **2.**  $K_a(HB) = 2.5 \cdot 10^{-3}$ ;  $pH = 2.4$ . **3.** ( $\bar{p}(A)$ ;  $\bar{p}(B)$ ;  $\bar{p}(C)$ ) = (5.49; 0.549; 0.110) атм. **4.** а) равновесный состав будет совпадать с исходным; б)  $\xi = 0$ ; в)  $K_p = K_c \cdot (RT)^3 \Rightarrow RT = (K_p/K_c)^{1/3} = 41$  л·атм/моль;  $P_{общ} = \sum v_{i(газ)} RT/V = 2.25$  атм.

### Контрольные работы № 3

2000 год

**1.** а)  $K_a = 10^{-5}$ ;  $pH = pK_a = 5$ ; б)  $pH = 14 - pOH = 13$ . **2.** Катодом является серебряный электрод, а анодом — хлорсеребряный. ЭДС = 0.354 В; протекающие на электродах реакции: катод —  $Ag^+_{(p-p)} + e^- = Ag_{(тв)}$ ; анод —  $Ag_{(тв)} + Cl^-_{(p-p)} - e^- = AgCl_{(тв)}$ . **3.** необходимо добавить 0.03 моль HCl. **4.** а)  $C_0(NiCl_2) = C_0(CoCl_2) = 0.01$  М;  $E(Ni^{2+}/Ni) > E(Co^{2+}/Co) \Rightarrow$  реакция —  $Co + Ni^{2+} = Co^{2+} + Ni$ ; б)  $\Delta_r G^\circ_{298} = -12.16$  кДж/моль,  $K = 135.5$ ;  $[Co^{2+}] = 0.0199$  М;  $[Ni^{2+}] = 0.00015$  М. Осмотическое давление раствора не изменится.

2001 год

**1.** а)  $[A^{2-}] = 0.00412$  М и  $[HA^-] = 0.00588$  М;  $K_{a2} = 0.0099 \approx 0.01$ ; б)  $[H^+] = 0.00618$  М;  $pH = 2.21$ . **2.**  $[H^+] = 0.001$  М;  $[H_2C_2O_4] = [C_2O_4^{2-}] = 4.55 \cdot 10^{-5}$  М;  $[HC_2O_4^-] = 9.09 \cdot 10^{-4}$  М. **3.**  $[Ag^+] = 2 \cdot 10^{-2}$  М; и отсюда  $[I^-] = 5 \cdot 10^{-15}$  М = L. **4.** а)  $E(Cd^{2+}/Cd) = -0.4325$  В;  $E(Cr^{3+}/Cr^{2+}) = E^\circ(Cr^{3+}/Cr^{2+}) = -0.407$  В; анод:  $Cd - 2e^- = Cd^{2+}$ ; катод:  $Cr^{3+} + e^- = Cr^{2+}$ ; реакция, протекающая на элементе:  $Cd + 2Cr^{3+} = Cd^{2+} + 2Cr^{2+}$ ; б)  $\Delta G^\circ(Cd^{2+}/Cd) = 77,8$  кДж/моль;  $\Delta G^\circ(Cr^{3+}/Cr^{2+}) = 39,3$  кДж/моль;  $\Delta_r G^\circ = -772$  Дж/моль;  $K = 1.37$ .

2002 год

1. а)  $C_p = 8.54$  Дж/моль·К;  $\Delta H_{f,398}^\circ = 854$  Дж/моль; б)  $Q = 854$  Дж/моль.  
2.  $K_p = 16$ ; а) равновесный состав: 0.5 моль  $Fe_3O_4$ , 1 моль  $H_2$ , 2 моль  $H_2O$  и 1.5 моль  $Fe$ ; б) конечный состав: 0 моль  $Fe_3O_4$ , 2 моль  $H_2$ , 1 моль  $H_2O$  и 0.75 моль  $Fe$ . 3. а)  $pH = 7 \Rightarrow [K^+] = [A^-] = 0.008$  М;  $[HA] = 0.002$  М;  $K_a = 4 \cdot 10^{-7}$ ; б)  $\pi = 0.44$  атм. 4.  $\Delta E = E(Hg_2Cl_2/2Hg) - E(AgCl/Ag) = -0.072$  В; катод — хлорсеребряный электрод, анод — каломельный. Реакция, протекающая в элементе:  $2AgCl + 2Hg = Hg_2Cl_2 + 2Ag$ . 5.  $k_1 = 10^{-2} c^{-1}$ ; константа равновесия для этой реакции  $K = 4.1$ ;  $k_{-1} = 2.44 \cdot 10^{-3}$  л/моль·с.

2003 год

1. а)  $\Delta_r G_{400}^\circ = 14.2$  кДж/моль;  $\Delta_r G_{500}^\circ = -1.40$  Дж/моль;  $\Delta_r H^\circ = 76.6$  Дж/моль;  $\Delta_r S^\circ = 156$  Дж/моль·К; б)  $\Delta_r G_{450}^\circ = 6.40$  кДж/моль;  $\Delta_r G_{450} = 3.40$  кДж/моль ( $\Pi = 0.45$ ); реакция идет в обратную сторону. 2. а)  $pH = 1$ ; б)  $[OH^-] = 0.02$  М;  $pH = 12.3$ . 3. В растворе  $KBr$  (1)  $[H^+]_1 = 10^{-7}$  М; в растворе  $KOH$  (2)  $[H^+]_2 = 10^{-13}$  М;  $\Delta E = 0.354$  В; катод —  $2H^+ + 2e^- = H_2$  (раствор  $KBr$ ), анод —  $H_2 - 2e^- = 2H^+$  (раствор  $KOH$ ). 4. Константа равновесия  $K = k_1/k_{-1} = 0.4$ ;  $[B] = 0.12$  М;  $[A] = 0.038$  М;  $v_1 = v_{-1} = 0.015$  моль/мин.

2004 год

1. а)  $\xi < 0 \Rightarrow$  реакция идет в обратную сторону; состав:  $AB_3$  — 1.45 моль,  $AB$  — 0.55 моль и  $B$  — 0.1 моль; б)  $K_p = p^2(B) = 605$ ;  $K_c = [B]^2 = 1$ ; в)  $\Delta_r G_{300}^\circ = -16.0$  кДж/моль, для  $\Delta_r G_{300}$  возможны 2 варианта ответа: в состоянии равновесия  $\Delta_r G_{300} = 0$  Дж/моль, в начальный момент  $\Delta_r G_{300} = 5.74$  кДж/моль. 2.  $pH = pK_{a1} - \lg([HA^-]/[H_2A]) = 5$ ;  $\alpha(HB) = 0.91$ . 3. а)  $\Delta E = 0.344$  В; б) катод —  $Fe^{2+} + 2e^- = Fe$ ; анод —  $Zn - 2e^- = Zn^{2+}$ ; в) реакция:  $Fe^{2+} + Zn = Zn^{2+} + Fe$ ,  $\Delta_r G_{298}^\circ = -66.4$  кДж/моль; константа равновесия  $K = 4.34 \cdot 10^{11}$ ; процесс идет до конца; конечный состав:  $m(Fe) = 0.84$  г;  $m(Zn) = 0.654$  г;  $C(Fe^{2+}) = 1.38 \cdot 10^{-13} \approx 0$  М;  $C(Zn^{2+}) = 0.06$  М. 4. а) реакция идет в обратную сторону с  $v = 1.03 \cdot 10^{-4}$  моль/л·с; б)  $k_{01} = 9.21 \cdot 10^{10}$  л/моль·с;  $E_{a1} = 186$  кДж/моль;  $k_{0-1} = 1.57 \cdot 10^{11}$  л/моль·с;  $E_{a-1} = 165$  кДж/моль; в)  $K_{773} = 2.22 \cdot 10^{-2}$ ,  $K_{973} = 4.35 \cdot 10^{-2}$ ; соответственно  $\Delta_r G_{773}^\circ = 24.5$  кДж/моль;  $\Delta_r G_{973}^\circ = 25.4$  кДж/моль  $\Rightarrow \Delta_r H^\circ = 21.1$  кДж/моль  $\Delta_r S^\circ = -4.43$  Дж/моль·К.

2005 год

**1.** Для реакции  $D_{(ж)} = D_{(г)}$  (3)  $K_p = 2$ ;  $\Delta_r G^\circ_{298}(3) = -1.7$  кДж/моль;  $\Delta_r G^\circ_{298}(2) = 28.3$  кДж/моль;  $K_p(2) = 1.1 \cdot 10^{-5}$ . **2.** а) до добавления аммиака равновесные давления  $\bar{p}(\text{NH}_3)$  и  $\bar{p}(\text{HCl})$  равны 0.02 атм  $\Rightarrow K_p = 4 \cdot 10^{-4}$ ;  $\Delta_r G^\circ_{500} = 32.5$  кДж/моль;  $\Delta_r G_{500} = 1.7$  кДж/моль. б)  $\bar{p}(\text{NH}_3) = 0.0256$  атм,  $\bar{p}(\text{HCl}) = 0.0156$  атм. **3.**  $K_{a2} = 3.3 \cdot 10^{-4}$ ;  $\pi = 0.044$  атм. **4.** а) В насыщенном растворе  $\text{Mg}(\text{OH})_2$   $[\text{Mg}^{2+}] = 4.07 \cdot 10^{-6}$ ,  $\text{PR} = 4.07 \cdot 10^{-12}$ ; б) катод — пластина, погруженная в 0.01 М раствор  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ; анод — пластина, погруженная в насыщенный раствор  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ; в)  $\Delta G = -19.3$  кДж/моль. **5.** а)  $v(\text{A}) = v(\text{B}) + v(\text{C}) \Rightarrow v(\text{B}) = 2v(\text{C})$ ; б)  $[k_1] = [k_2] = c^{-1}$ ; в) уравнение Аррениуса:  $k = k_0 \cdot e^{-E_a/RT}$ ;  $[E_a] = \text{Дж/моль}$ .

### Контрольные работы № 4

2000 год

**1.**  $\Delta_r S_{596} = R \ln(\omega(\text{A}_2)^{1/2}/\omega(\text{A})) + \Delta_r c_p \ln(T_2/T_1) = -61.8$  Дж/К. **2.** а)  $\Delta_r G^\circ_{298} = 6.0$  кДж/моль;  $\Delta_r G_{298} = 0.7$  кДж/моль; б) 0.254 атм  $\text{NH}_3$  и 0.354 атм  $\text{H}_2\text{S}$ . **3.** а)  $3.2 \cdot 10^{-3}$  моль/л; б)  $10^{-4}$  моль/л; в) 7.3 атм. **4.**  $[\text{H}_2\text{A}] = [\text{A}^{2-}] = 8.3 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $[\text{HA}^-] = 8.34 \cdot 10^{-4}$  моль/л. **5.**  $E(\text{H}_2) = -0.177$  В,  $E(\text{Ag}) = 0.210$  В, поэтому водородный электрод — анод ( $0.5\text{H}_2 = \text{H}^+ + \text{e}^-$ ), серебряный электрод — катод ( $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$ ). ЭДС = 0.387 В. **6.** 200 с.

2001 год

**1.** а)  $\Delta U = 519.4$  Дж; б)  $\Delta H = 727.1$  Дж; в)  $\Delta S = 10.7$  Дж/К. Ответы получены при округлении  $T_1$  до 273 К. **2.** а) направление реакции — вправо; б) равновесный состав:  $n(\text{CO}) = n(\text{CuO}) = n(\text{CO}_2) = n(\text{Cu}) = 0.6$  моль; в)  $\xi = 2 \cdot 10^{-4}$ . **3.** pH = 4.3;  $\pi = 1.22$  атм. **4.**  $[\text{Ag}^+] = 10^{-8}$ ,  $[\text{Cl}^-] = 10^{-2}$ ,  $[\text{I}^-] = 10^{-8}$ , pH = 1. **5.** а)  $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$ ; б) анод — (1), катод — (2); в)  $\Delta E = 0.55$  В,  $\Delta E^\circ = 0.74$  В; г) pH раствора (2) = 2.7. **6.**  $E_a = 33.24$  кДж/моль.

## ЭКЗАМЕНАЦИОННЫЕ РАБОТЫ

Январь 2001 года

**1.** Стерическое число, ковалентность, строение:  $\text{IF}_3$  — 2 + 3, 3, ходоули,  $d \neq 0$ ;  $\text{IF}_5$  — 5 + 1, 5, качели,  $d \neq 0$ ;  $\text{IO}_3^-$  — 3 + 1, 3, ходоули,  $d \neq 0$ ;  $\text{IO}_6^-$  — 6, 6, октаэдр,  $d = 0$ . **2.** 10, 18,  $(\sigma)^2(\pi)^4(\pi^*)^4$  (кратность связи — 1). **3.**  $\Delta S = 8/2R \ln 300/400 = -9.56$  Дж/К,  $\Delta U = -8/2R100 = -3324$  Дж,  $\Delta H = -5R100 = -4155$  Дж. **4.**  $K_p = 0,01$ , реакция идет в прямом направлении, в равновесии  $n(A) = 0.053$ ,  $n(B) = 0.906$ ,  $n(C) = 0.197$ ,  $n(D) = 0.906$  моль. **5.**  $C(\text{NH}_3) = 6.6 \cdot 10^{-4}$ ,  $C(\text{Fe}^{2+}) = 10^{-9}$ . **6.** Первый раствор — анод, второй — катод,  $\Delta E = 0,13$  В. **7.** 510 с.

Январь 2002 года

**1.**  $n = 3$ ,  $l = 2$ ,  $1$ ,  $0$ ,  $m = -2, \dots, +2$ ,  $m_s = \pm 1/2$ . **2.** Стерическое число:  $\text{AlF}_3$  — 3 (треугольник,  $d = 0$ );  $\text{PF}_3$  — 1+3 (пирамида,  $d \neq 0$ );  $\text{ClF}_3$  — 3 + 2 (ходоули,  $d \neq 0$ );  $\text{AlO}_2^-$  — 2 (линейная);  $\text{PO}_2^-$  — 2 + 1 (треугольник);  $\text{PO}_2^+$  — 2 (линейная);  $\text{ClO}_2^-$  — 2 + 2 (угловая);  $\text{ClO}_3^-$  — 1 + 3 (пирамида).  $\text{ClO}^+$   $(\sigma)^2(\pi)^4(\pi^*)^2$  (кратность связи — 2);  $\text{ClO}$   $(\sigma)^2(\pi)^4(\pi^*)^3$  (кратность связи — 3/2);  $\text{ClO}^-$   $(\sigma)^2(\pi)^4(\pi^*)^4$  (кратность связи — 1). **3.** В рассматриваемом процессе  $\Delta T = \text{const}$  (298 и 297,6),  $\Delta U = \Delta H = 0$ ,  $\Delta G = 3.794$  кДж,  $\Delta S = -12,73$  Дж/К. **4.**  $K_p = 1 \text{ атм}^{-1}$ ,  $K_c = 24,436$  (моль/л) $^{-1}$ , при увеличении температуры обе константы возрастают, в равновесии  $n(A) = 3,66$ ,  $n(B) = n(C) = 3,19$  моль. **5.**  $\Delta E_{an}^\circ = -0.186$  В,  $\Delta E_{an} = -0,127$  В,  $\Delta E = +0,127$  В. **6.**  $K_b(\text{NH}_3) = 10^{-5}$ ,  $C(\text{Mn}^{2+}) = 10^{-3}$  моль/л. **7.**  $E_{a1} = 100.456$ ,  $E_{a2} = 96.424$  кДж/моль.

Январь 2003 года

**1.**  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$  ковалентность — 2;  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3 4d^1$  ковалентность — 4;  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1 4p^3 4d^2$  ковалентность — 6; стерическое число:  $\text{SeF}_2$  — 2 + 2 (угловая,  $d \neq 0$ );  $\text{SeF}_4$  — 4 + 1 (качели,  $d \neq 0$ );  $\text{SeF}_6$  — 6 (октаэдр,  $d = 0$ ). **2.**  $\text{BN}^-$  —  $(\sigma)^2(\pi)^3$  (кратность связи — 5/2);  $\text{BN}$  —  $(\sigma)^2(\pi)^2$  (кратность связи — 2);  $\text{BN}^+$  —  $(\sigma)^2(\pi)^1$  (кратность связи — 3/2). **3.**  $\Delta E = -11$  эВ. **4.**  $\Delta H = 6R100 = 4986$  Дж,  $\Delta S = 14.34$  Дж/К. **5.**  $\Delta H = 36.3$  кДж/моль,  $\Delta S = 63.59$  Дж/моль·К,  $p(A) = 0.05$ ,  $p(B) = 0.1$  атм. **6.**  $pH = pK_a = 5$ . **7.** Катод — медь, анод — цинк,  $\Delta E = 1.132$  В. **8.** Молекулярность равна 3,  $k = 25$  (моль·л) $^{-2}$ ·с $^{-1}$ .

Январь 2004 года

1.  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$ . 2.  $\text{BN}^-$  —  $(\sigma)^2(\pi)^3$  (кратность связи — 5/2). 3. Стерическое число:  $\text{COF}_2$  — 3 (треугольник,  $sp^2$ ,  $d \neq 0$ );  $\text{SOF}_2$  — 1 + 6 (пирамида,  $sp^3$ ,  $d \neq 0$ );  $\text{SF}_6$  — 6 (октаэдр,  $sp^3 d^2$ ,  $d = 0$ ). 4.  $\Delta E(\text{He}^+ \rightarrow \text{He}^{+*}) = 40,8$  эВ. 5.  $n = 2$ , один пик. 6.  $\Delta G_{400\text{R}}^\circ = -245,6$  кДж/моль. 7. 1 моль  $\text{MO}$ , 0 моль  $\text{M}$ , 0.656 моль  $\text{M}'\text{O}$ , 0.344 моль  $\text{M}'$ , 0.172 моль  $\text{O}_2$ . 8.  $[\text{SO}_3^{2-}] = 10^{-8}$  М,  $[\text{HSO}_3^-] = 10^{-4}$  М,  $[\text{H}_2\text{SO}_3] = 10^{-7}$  М. 9.  $2\text{Ce}^{4+} + \text{Sn}^{2+} = 2\text{Ce}^{3+} + \text{Sn}^{4+}$ ;  $[\text{Ce}^{4+}] = 0$ ,  $[\text{Ce}^{3+}] = 2$ ,  $[\text{Sn}^{4+}] = 1.5$ ,  $[\text{Sn}^{2+}] = 0.5$  М. 10.  $k_0 = 10^{13} \text{ c}^{-1}$ ;  $t_{1/2} = 6.93$  с.

Январь 2005 года

1.  $\text{P}^{3+}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ ;  $\text{Mn}^{2+}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$ . 2. Стерическое число:  $\text{AsCl}_2\text{F}$  — 1 + 3 (пирамида, 1 сигнал,  $d \neq 0$ );  $\text{AsCl}_3\text{F}_2$  — 5 (тригональная бипирамида, 1 сигнал,  $d \neq 0$ );  $\text{AsClF}_4$  — 5 (тригональная бипирамида, 1 сигнал,  $d \neq 0$ ). 3.  $\text{NO}$   $(\sigma)^2(\pi)^4(\pi^*)^1$ ,  $\text{NO}^+$   $(\sigma)^2(\pi)^4$ ,  $C_p = 4R$ . 4.  $\Delta_{\text{пл}} H_{273} = 5,075$  кДж/моль. 5.  $n(\text{A}) = n(\text{B}) = 0,122$ ,  $n(\text{C}_{\text{газ}}) = 0,0122$ ,  $n(\text{C}_{\text{тв}}) = 0,9438$  моль. 6.  $\text{pH} = 9$ ,  $\pi = 8,856$  атм. 7.  $\Delta E = 0,032$  В, при  $C(\text{NaBr}) = 3.46$  М,  $\Delta E = 0$ . 8.  $E_a(\text{B}) = 80.365$ ,  $E_a(\text{C}) = 76.909$  кДж/моль.

Январь 2006 года

1.  $\text{Ne}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6$  (электронов с  $l = 0$ : 4),  $\text{Ne}^*$ :  $1s^2 2s^2 2p^5 3s^1$  (электронов с  $l = 0$ : 5). 2. Для  $\text{CN}$   $((\sigma)^2(\pi)^3)$  и  $\text{CN}^-$   $((\sigma)^2(\pi)^4)$ , длина связи больше в  $\text{CN}$ , энергия диссоциации — в  $\text{CN}^-$ . ЭИР может быть обнаружена  $\text{CN}$ . 3.  $\text{SF}_2$  (стерическое число 4) — угловая молекула;  $\text{SF}_4$  (5) — «ходули»;  $\text{SF}_4^{2-}$  (6) — плоский квадрат. У первых двух дипольный момент ненулевой. 4. 1.6 эВ. 5. а) Из  $c_p = \Delta H/\Delta T = 10.39$  Дж/моль·К; для 1 моля  $20.78$  Дж/моль·К =  $(5/2)R$ , что соответствует 3 степеням свободы (одноатомный газ). б)  $14.40$  Дж/моль·К. 6.  $K_p = 0.100$ ,  $K_c = K_p/RT = 4.065 \cdot 10^{-3}$ , исходный состав является равновесным. а) Так как  $\Delta S > 0$ , то  $\Delta H > 0$ , при повышении температуры  $\bar{p}(\text{O}_2)$  увеличится. б) не изменится. 7. а)  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л; б)  $[\text{Ag}^+] = (\text{ИП})^{1/2} = 10^{-5}$  моль/л; в)  $\pi = 2 \cdot 10^{-2} \cdot RT = 0.5$  атм. 8. а)  $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.20$  В (анод),  $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.15$  В (катод), ЭДС = 0.35 В; б)  $\text{Sn}^{4+} + \text{Sn} = 2 \text{Sn}^{2+}$ ; в)  $\Delta_r G_{298}^\circ = -zF\Delta E^\circ = -56.0$  кДж/моль;  $K = 6.5 \cdot 10^9$ . 9. 53.6 кДж/моль.

**ПРИМЕРЫ КОНТРОЛЬНЫХ И ЭКЗАМЕНАЦИОННЫХ  
РАБОТ ПО КУРСУ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**Учебно-методическое пособие**

**Составители:**

**Баширов Денис Александрович**

**Конченко Сергей Николаевич**

**Пушкаревский Николай Анатольевич**

**Юсенко Кирилл Валерьевич**

Редактор \_\_\_\_\_