

**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 Be^{3+} равна -54.4 эВ. Какие значения n , l , m , m_s может иметь этот электрон.
- 2 (50). Написать электронную конфигурацию ионов S^{2-} , 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 CN^+ и CN^- . Определить порядок связи для этих частиц. Отличаются ли вращательные спектры этих частиц? Ответ обосновать.
- 5 (150). Определить пространственное строение частиц CF_3^+ , CF_3^- , SCl_4 , SO_3^{2-} . Ответ обосновать.
- 6 (100). Определить насколько отличается энергия диссоциации HCl на атомы H и Cl от энергии диссоциации молекулярного иона HCl^+ на атом Cl и H^+ . В расчетах принять, что потенциал ионизации 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 π - π^* 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 ЭO_4^{2-} (где O — атом кислорода) содержит 68 электронов. Определить Э и число протонов в анионе. Написать электронную конфигурацию Э .
- 2 (100). Энергия атомизации CH_3Cl 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 OF^+ . Определить кратность связи.

4 (140). Определить пространственное строение частиц SiH_3^+ и IO_2Cl_3 (в последней дипольный момент отсутствует). Ответ обосновать.

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



Построить энергетическую диаграмму. Энергия диссоциации 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

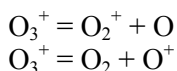
1 (120). Для невозбужденного состояния иона Mo^{5+} записать электронную конфигурацию и привести возможные значения квантовых чисел для АО, на которых может находиться валентный электрон.

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

3 (150). Определить пространственное строение частиц SeF_2Cl_2 , SeO_3^{2-} , 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}Tc и иона Tc^{4+} .
- 3 (150). Изобразить энергетические диаграммы МО для частиц FO и 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 NO_2 , соответственно равны 9.91 и -1.62 эВ.
- 5 (100). Установить пространственное строение молекулы IF_2Cl_2^+ . Учесть, что спектр ЯМР ^{19}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 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 Ir^{4+} . Определить число нейтронов в ядре этого иона.
- 2 (100). Изобразить диаграмму МО для частиц PO и PO^+ . Сравнить энергии связей. Какие из этих частиц можно обнаружить методом ЭПР? Ответ обосновать.
- 3 (150). Определить пространственное строение:
 - а) молекул PBr_5 и XeO_2F_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°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 ΔH , ΔU , ΔS .

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 α -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 , ΔU , ΔH и ΔS 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 Ar и 0.5 моля N_2 от 298 К до 300 К определить: ΔU ; ΔH ; ΔS ; 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

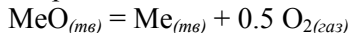
1 (70). При изохорном нагревании газообразной смеси, содержащей 1 моль газа X и 0.5 моля аргона, от 300 до 600 К, изменение внутренней энергии составляет 2400R. Определить:

- 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 MeO и 1 моль металла 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 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 AgNO_3 добавили 1 л $4 \cdot 10^{-3}$ М раствора HCl . Определить осмотическое давление, pH и концентрации ионов Ag^+ и 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 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 HX . Степень диссоциации кислоты HX в этом растворе составила 0.1. Определить константу гидролиза кислотного остатка X^- .

5 (100). При 1000°C и общем давлении 20 атм в равновесной смеси: $\text{CO}_{2(g)} + \text{C}_{(m)} = 2 \text{CO}_{(g)}$ содержится 12.5% об. 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 CO_2 и 2 моль 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 ξ 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 А. 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 HB. 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 А образуется x молей газообразного продукта В: $A_{(m6)} = x B_{(gaz)}$. 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 Ca^{2+} и 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 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 ξ 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 AgNO₃, ПП(AgCl) = 10⁻¹⁰. 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)₂ (ПП = 10⁻²⁶), содержащего 1 моль твердого Sn(OH)₂, чтобы концентрация Sn²⁺ в растворе составила 10⁻² моль/л.

4 (90). В 1 л раствора с осмотическим давлением π = 1.47 атм, содержащего 0.01 моля CoCl₂ и некоторое количество молей NiCl₂, добавили по 0.1 моля металлических опилок Co и Ni. Определить:

а) направление реакции;

б) концентрации Ni²⁺, Co²⁺ 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 H₂A сильная по 1-й ступени. 0.01 М раствор H₂A имеет pH = 1.85.

а) Найти K_{a2};

б) Найти pH раствора, полученного сливанием равных объемов 0.02 М H₂A и 0.02 М KOH.

2 (80). В 1 л буферного раствора с pH = 3 растворили 0.001 моля H₂C₂O₄ (K_{a1} = 2·10⁻², K_{a2} = 5·10⁻⁵). Вычислить концентрации всех частиц в полученном растворе.

3 (70). Найти растворимость AgI в растворе над смесью твердых солей Ag₂SO₄ (ПП = 4·10⁻⁶) и AgI (ПП = 1·10⁻¹⁶).

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 Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{2+} равны 0.1 моль/л ?

б) Найти константу равновесия.

в) Написать полуреакции на катоде и аноде.

2002 год

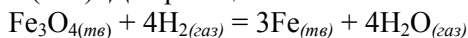
1 (140). Стандартная энтропия графита при 298 К $S^\circ_{298} = 5.74$, а при 398 К $S^\circ_{398} = 8.21 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$. Определить:

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

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

Принять, что теплоемкость графита c°_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 моль Fe_3O_4 и 3 моля H_2 ;

б) 0.25 моля Fe_3O_4 и 3 моля H_2 .

3 (180). рН раствора, полученного при добавлении $8 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$ КОН к 1 л 0.01 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 В . Концентрация анионов Cl^- для каломельного электрода в 100 раз больше, чем для хлорсеребряного.

Определить:

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

б) ЭДС элемента;

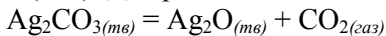
в) реакцию, протекающую в элементе. ($T = 298 \text{ К}$)

5 (140). При 500 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 Ag_2CO_3 , 2 моля Ag_2O и 0.1 моля CO_2 .

2 (200). Определить pH растворов, полученных смешиванием: а) 1 л 0.2 М раствора HCl и 1 л 0.2 М раствора AgNO_3 ; б) 1 л 0.2 М раствора 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 KBr и 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: AB_3 , AB и 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 H_2A ($K_{a1} = 10^{-4}$; $K_{a2} = 10^{-8}$) и 0,01 моля соли NaHA , добавили 10^{-4} моля кислоты

НВ ($K_a = 10^{-4}$). Определить pH 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 FeSO_4 ;

2) Zn-пластина ($m = 0,98$ г) погружена в 0,1 л 0,01 М раствора ZnSO_4 .

а) рассчитать ΔE элемента; б) написать полуреакции на электродах; в) определить концентрации ионов Fe^{2+} , 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;

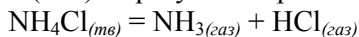
б) энергии активации и предэкспоненциальные множители прямой и обратной реакции;

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



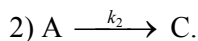
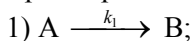
в вакуумированном сосуде при $T = 500$ К установилось общее равновесное давление $P = 0.04$ атм. После добавления $\text{NH}_3_{(г)}$ общее начальное давление в системе стало равным 0.05 атм, после чего система пришла к новому равновесию. Найти а) $\Delta_r G_{500}$ сразу после добавления аммиака и $\Delta_r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

3 (150). Водный раствор кислоты H_2A , сильной по первой ступени, концентрация которой $C_0 = 8 \cdot 10^{-4}$ моль/л, имеет $\text{pH} = 3$. 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 $T = 298 \text{ К}$. Первый электрод представляет собой магниевую пластину, погруженную в 0.01 М раствор $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Второй — магниевую пластину, погруженную в насыщенный раствор $\text{Mg}(\text{OH})_2$, в который добавлен КОН до $\text{pH} = 11$. Определить: а) ПР для $\text{Mg}(\text{OH})_2$; б) катод, анод; в) ΔG_{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 H_2S . 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 CaSO_4 ($\text{PP} = 10^{-5}$). Определить: а) концентрацию Ca^{2+} ; б) концентрацию Ca^{2+} после добавления 0.1 моль Na_2SO_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 H_2A ($K_{a1} = 10^{-2}$, $K_{a2} = 10^{-4}$). Вычислить концентрации H_2A , HA^- и A^{2-} в этом растворе.

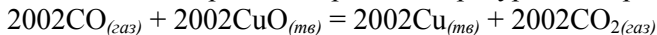
5 (150). Гальванический элемент составлен из водородного электрода ($p(\text{H}_2) = 1$ атм, 0.1 М раствор кислоты HX , $K_a(\text{HX}) = 10^{-5}$) и серебряного электрода (0.1 М раствор той же кислоты HX , содержащий осадок AgX , $\text{PP}(\text{AgX}) = 10^{-13}$, $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.800$ 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) ΔU ; б) ΔH ; в) ΔS .

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

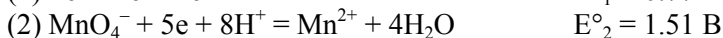


$\Delta_r G^\circ_T = 0$. В закрытый объем при этой температуре T поместили по 1 моль CO и CuO , и по 0.2 моль Cu и CO_2 . Определить: а) направление реакции; б) равновесный состав; в) равновесное значение химической переменной.

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

4 (120). К 1 л раствора, содержащего по 0.05 моль кислот HCl и HI , добавили 0.09 моль соли AgNO_3 . Найти концентрации частиц Ag^+ , Cl^- , I^- и рН раствора после достижения равновесия. Принять значения произведений растворимости 10^{-10} для AgCl и 10^{-16} для 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) ΔE и ΔE° ; 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 IF_3 , IF_5 , IO_3^- , IO_6^- определить:
 - стерическое число и пространственное строение;
 - ковалентность атома I;
 - какие из нейтральных частиц имеют дипольный момент.
- Для молекулы ${}^{35}_{17}Cl{}^{19}_9F$:
 - найти число нейтронов в каждом атоме;
 - построить энергетическую диаграмму молекулярных орбиталей и определить порядок связи.
- Для процесса изобарного охлаждения 1 моля газообразного SO_2 от 400 до 300 К определить ΔH , ΔU , ΔS . В расчетах принять, что колебательные степени свободы не возбуждены.
- Для реакции $A_{(m6)} + 2B_{(газ)} = C_{(m6)} + 2D_{(газ)}$ при $T = 500$ К и парциальных давлениях $p(A) = 0.10$ атм, $p(D) = 0.15$ атм энергия Гиббса реакции $\Delta_r G = 500R \ln 225$. Определить:
 - направление реакции и K_p ;
 - равновесный состав (в молях), если система первоначально содержала $n(A) = n(B) = 0.1$ моль, $n(C) = n(D) = 0.15$ моль.
- Определить:
 - начальную концентрацию раствора аммиака, если его $pH = 10$;
 - растворимость $Fe(OH)_2$ ($K_{IP} = 10^{-15}$) в растворе аммиака, для которого $pH = 11$.
- В два стакана, содержащих по 1 л 0.02 М раствора HCl , добавили 0.01 моль KOH и 0,02 моль $NaOH$, соответственно. Из водородных электродов ($p(H_2) = 1$ атм, $T = 298$ К), помещенных в полученные растворы, составили гальванический элемент.
 - Определить анод и катод;
 - написать электродные реакции;
 - рассчитать ЭДС элемента.
- Константа реакции $C_2H_5I_{(газ)} = C_2H_4_{(газ)} + HI_{(газ)}$ равна $k = 10^{14} \exp(-220915/RT) \text{ с}^{-1}$. 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° и E анода; в) ΔE 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 SeF_n , соответствующих разным значениям ковалентности атома селена. Какие из них и почему имеют постоянный дипольный момент?
2. Изобразить энергетическую диаграмму МО для частицы BN . Определить кратность связи для частиц BN^- , BN , BN^+ .
3. Рассчитать изменение энергии в реакции $\text{He}^+ + \text{H} = \text{He} + \text{H}^+$. В расчетах принять, что энергия межэлектронного отталкивания в атоме He равна 29.8 эВ.
4. Рассчитать изменение энтальпии и энтропии при изобарном нагревании смеси газов, состоящей из 1 моля Ar и 1 моля O_2 , от 300 до 400 К.
5. В вакуумированный сосуд помещен избыток твердого вещества 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 A и B в сосуде объемом 24.6 л при 300 К, в который помещено 0.05 моль вещества AB_2 .
6. Определить pH раствора, полученного смешиванием 0.8 л 0.2 М раствора NaHA и 0.2 л 0.8 М раствора Na_2A . Кислота H_2A 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 Mn^{4+} .
- 2 (90). Построить энергетическую диаграмму молекулярных орбиталей частицы BN^- . Определить кратность связи. Установить, является ли частица парамагнитной.

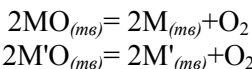
3 (100). Для молекул COF_2 , SOF_2 , CF_4 и SF_6 определить: а) методом Гиллеспи пространственное строение; б) тип гибридизации; в) какие молекулы имеют дипольный момент.

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

5 (120). Для углеводорода C_nH_{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 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 HOAc ($K_a = 1 \cdot 10^{-5}$) и 0.1 моля NaOH . Затем в полученный раствор добавили 10^{-4} моля Na_2SO_3 . Оценить равновесные концентрации частиц SO_3^{2-} , HSO_3^- и H_2SO_3 . Для кислоты H_2SO_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°C .

10 (200). Константа скорости реакции раскручивания двойной спирали ДНК при 37°C равна 6.0 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.

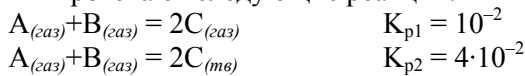
в) Приведите пример иона, имеющего электронную конфигурацию $[Kr]4d^1$.

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 ΔH° 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} 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⁻. Какая из частиц может быть обнаружена методом ЭПР?
3. Определить пространственное строение частиц SF₂, SF₄ и SF₄²⁻. 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 ΔS 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_(me), M_(me) и O_{2(gaz)}. Определить величины K_p, K_c и равновесный состав смеси (в молях). Установить, изменится ли равновесное давление O₂: а) при повышении температуры; б) при добавлении в сосуд 0.1 моля инертного газа. Ответы обосновать.
7. При смешивании равных объемов растворов HCl и AgNO₃ одинаковой молярной концентрации выпадает осадок AgCl, а раствор над ним имеет pH = 2. Определить: а) начальные концентрации HCl и AgNO₃; б) осмотическое давление раствора над осадком; в) концентрацию Ag⁺ в растворе над осадком. $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 10^{-10}$, $T = 298$ К.

8. Гальванический элемент составлен из электродов: 1) металлическое олово (Sn), погруженное в раствор SnSO_4 с концентрацией $C_0(\text{SnSO}_4) = 0.1$ моль/л; 2) металлическая платина (Pt), погруженная в раствор смеси солей 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. S^{2-} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, 0 неспаренных электронов; 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. CN^+ : $(\sigma)^2 (\pi)^2$ (порядок связи — 2); CN^- : $(\sigma)^2 (\pi)^4$ (порядок связи — 3). 5. Стерическое число: CF_3^+ — 3 (треугольник), CF_3^- — 4 (пирамида), SCl_4 — 5 (ходули), SO_3^{2-} — 4 (пирамида). 6. У 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: SiH_3^+ — 3 (треугольник), IO_2Cl_3 — 5 (тригональная бипирамида). 5. $\Delta E = -36.3 \text{ эВ}$. 6. Этилметилловый эфир.

2002 год

1. 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. NO : $(\sigma)^2 (\pi)^4 (\pi^*)^1$; NO^+ : $(\sigma)^2 (\pi)^4 (\pi^*)^0$; NO^- : $(\sigma)^2 (\pi)^4 (\pi^*)^2$. 3. Стерическое число: SeF_2Cl_2 — 5 (ходули, $d \neq 0$),

SeO_3^{2-} — 4 (пирамида, $d = 0$), XeO_3 — 4 (пирамида, $d \neq 0$). 4. В реакции выделяется 95.2 эВ, для возбуждения 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. Be , $n = 4$, $l = 3$. 2. Tc : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^5 5s^2$, Tc : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^3$. 3. FO : $(\sigma)^2(\pi)^4(\pi^*)^3$; FO^- : $(\sigma)^2(\pi)^4(\pi^*)^4$; 4. $\Delta E = -8.29$ эВ. 5. Стерическое число: IF_2Cl_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, $\ln(\omega_k/\omega_n) = 0.035$.

2004 год

1. 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}Ir число нейтронов 115. 2. PO : $(\sigma)^2(\pi)^4(\pi^*)^1$; PO^+ : $(\sigma)^2(\pi)^4(\pi^*)^0$ с помощью ЭПР можно определить обе частицы, энергия связи PO^+ больше. 3. Стерическое число: PBr_5 — 5 (тригональная бипирамида, $d = 0$), XeO_2F_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. 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), NSF_3 — 4 (тетраэдр), IF_2O_2^- — 4 (тетраэдр). 4. OH : $(\sigma)^2(n)^3$; OH^- : $(\sigma)^2(n)^4$; O_2 : $(\sigma)^2(\pi)^4(\pi^*)^2$; O_2^- : $(\sigma)^2(\pi)^4(\pi^*)^3$. Обнаружить ЭПР можно все кроме OH^- . 5. $V_k/V_n = e^{-2}$. 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. $\Delta H_{\text{исп}} = \Delta H_{f, 373(\text{газ})}^\circ - \Delta H_{f, 373(\text{жл})}^\circ =$

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

2001 год

1. $\Delta U = Q = 2400R \Rightarrow c_v(X) = 7.25R; c_p(X) = c_v(X) + R = 8.25R =$
 $68.59 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К. } \Delta S = 8R \ln(300/298) = 46.10 \text{ Дж/К. 2. } \Delta_{\text{исп}} S^{\circ}_T =$
 $\Delta_{\text{исп}} H^{\circ}_T/T = R \ln(\omega_{(\text{caз})}/\omega_{(\text{oc})}), \text{ откуда } \omega_{(\text{caз})}/\omega_{(\text{oc})} = \exp(\Delta_{\text{исп}} H^{\circ}_T/RT) =$
 $5.21 \cdot 10^4. 3. \text{ а) } \Delta v(\text{MeO}) = -\xi, \Delta v(\text{Me}) = \xi, \Delta v(\text{O}_2) = 0.5\xi \Rightarrow \text{ равновесный}$
 $\text{состав } (\bar{v}(\text{MeO}); \bar{v}(\text{Me}); \bar{v}(\text{O}_2)) = (0.8; 1.2; 0.1) \text{ моль; } \bar{p}(\text{O}_2) = 0.01 \text{ атм.}$
 $\text{б) } K_p = \bar{p}(\text{O}_2) = 0.01 \text{ атм. } K_c = \bar{c}(\text{O}_2) = \bar{p}(\text{O}_2)/RT = 1,22 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$
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. $T = 333 \text{ К. 2. } [\text{Cl}^-] = 10^{-3} \text{ моль/л, } [\text{H}^+] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л (разбавление!),}$
 $[\text{Ag}^+] = \text{IP}/[\text{Cl}^-] = 1.7 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л. pH} = 2.7. \pi = ([\text{H}^+] + [\text{Cl}^-] +$
 $[\text{NO}_3^-])RT = 9.8 \cdot 10^{-2} \text{ атм. 3. Условие осаждения гидроксида —}$
 $\text{IP} < [\text{Me}^{y+}][\text{OH}^-]^y, \text{ подставим в него } [\text{H}^+] = K_w/[\text{OH}^-] \text{ и прологариф-}$
 $\text{мируем. Полученное выражение, } \lg \text{IP} < \lg[\text{Me}^{y+}] + y(\lg K_w - \lg[\text{H}^+]),$
 $\text{легко преобразуется к требуемому виду. 4. pH} = 5; C(\text{HX}) = 10^{-4} \text{ моль/л.}$
 $[\text{X}^-] = C(\text{HX}) \cdot \alpha = 10^{-5} \text{ моль/л, } [\text{HX}] = C(\text{HX}) \cdot (1 - \alpha) = 9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$
 $K_a = [\text{H}^+][\text{X}^-]/[\text{HX}] = 1.1 \cdot 10^{-6}, K_h = K_w/K_a = 9.1 \cdot 10^{-9}. 5. K_p = 122.5;$
 $\Pi_p = 40 < K_p \Rightarrow \text{ реакция пойдет в сторону образования CO. } \bar{p}(\text{CO}_2) =$
 $6.21 \text{ атм, } \bar{p}(\text{CO}) = 27.58 \text{ атм, } \bar{n}(\text{CO}_2) = 0.621 \text{ моль, } \bar{n}(\text{CO}) = 2.758 \text{ моль.}$

2003 год

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

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) $\Delta_r G^\circ(Cd^{2+}/Cd) = 77,8$ кДж/моль; $\Delta_r G^\circ(Cr^{3+}/Cr^{2+}) = 39,3$ кДж/моль; $\Delta_r G^\circ = -772$ Дж/моль; $K = 1.37$.

2002 год

1. а) $C_p = 8.54 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$; $\Delta H_{f,398}^\circ = 854 \text{ Дж/моль}$; б) $Q = 854 \text{ Дж/моль}$.
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) $\text{pH} = 7 \Rightarrow [\text{K}^+] = [\text{A}^-] = 0.008 \text{ М}$; $[\text{HA}] = 0.002 \text{ М}$; $K_a = 4 \cdot 10^{-7}$; б) $\pi = 0.44 \text{ атм}$. 4. $\Delta E = E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Hg}) - E(\text{AgCl/Ag}) = -0.072 \text{ В}$; катод — хлорсеребряный электрод, анод — каломельный. Реакция, протекающая в элементе: $2\text{AgCl} + 2\text{Hg} = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{Ag}$. 5. $k_1 = 10^{-2} \text{ с}^{-1}$; константа равновесия для этой реакции $K = 4.1$; $k_{-1} = 2.44 \cdot 10^{-3} \text{ л/моль}\cdot\text{с}$.

2003 год

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

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) $K_p = p^2(\text{B}) = 605$; $K_c = [\text{B}]^2 = 1$; в) $\Delta_r G_{300}^\circ = -16.0 \text{ кДж/моль}$, для $\Delta_r G_{300}$ возможны 2 варианта ответа: в состоянии равновесия $\Delta_r G_{300} = 0 \text{ Дж/моль}$, в начальный момент $\Delta_r G_{300} = 5.74 \text{ кДж/моль}$. 2. $\text{pH} = \text{p}K_{a1} - \lg[\text{HA}^-]/[\text{H}_2\text{A}] = 5$; $\alpha(\text{HB}) = 0.91$. 3. а) $\Delta E = 0.344 \text{ В}$; б) катод — $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$; анод — $\text{Zn} - 2\text{e}^- = \text{Zn}^{2+}$; в) реакция: $\text{Fe}^{2+} + \text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + \text{Fe}$, $\Delta_r G_{298}^\circ = -66.4 \text{ кДж/моль}$; константа равновесия $K = 4.34 \cdot 10^{11}$; процесс идет до конца; конечный состав: $m(\text{Fe}) = 0.84 \text{ г}$; $m(\text{Zn}) = 0.654 \text{ г}$; $C(\text{Fe}^{2+}) = 1.38 \cdot 10^{-13} \approx 0 \text{ М}$; $C(\text{Zn}^{2+}) = 0.06 \text{ М}$. 4. а) реакция идет в обратную сторону с $v = 1.03 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}\cdot\text{с}$; б) $k_{01} = 9.21 \cdot 10^{10} \text{ л/моль}\cdot\text{с}$; $E_{a1} = 186 \text{ кДж/моль}$; $k_{0-1} = 1.57 \cdot 10^{11} \text{ л/моль}\cdot\text{с}$; $E_{a-1} = 165 \text{ кДж/моль}$; в) $K_{773} = 2.22 \cdot 10^{-2}$, $K_{973} = 4.35 \cdot 10^{-2}$; соответственно $\Delta_r G_{773}^\circ = 24.5 \text{ кДж/моль}$; $\Delta_r G_{973}^\circ = 25.4 \text{ кДж/моль} \Rightarrow \Delta_r H^\circ = 21.1 \text{ кДж/моль}$ $\Delta_r S^\circ = -4.43 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$.

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) $\nu(\text{A}) = \nu(\text{B}) + \nu(\text{C}) \Rightarrow \nu(\text{B}) = 2\nu(\text{C})$; 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 NH_3 и 0.354 атм H_2S . **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.** $\text{pH} = 4.3$; $\pi = 1.22$ атм. **4.** $[\text{Ag}^+] = 10^{-8}$, $[\text{Cl}^-] = 10^{-2}$, $[\text{I}^-] = 10^{-8}$, $\text{pH} = 1$. **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: IF_3 — 2 + 3, 3, ходоули, $d \neq 0$; IF_5 — 5 + 1, 5, качели, $d \neq 0$; IO_3^- — 3 + 1, 3, ходоули, $d \neq 0$; 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: AlF_3 — 3 (треугольник, $d = 0$); PF_3 — 1+3 (пирамида, $d \neq 0$); ClF_3 — 3 + 2 (ходоули, $d \neq 0$); AlO_2^- — 2 (линейная); PO_2^- — 2 + 1 (треугольник); PO_2^+ — 2 (линейная); ClO_2^- — 2 + 2 (угловая); ClO_3^- — 1 + 3 (пирамида). ClO^+ $(\sigma)^2(\pi)^4(\pi^*)^2$ (кратность связи — 2); ClO $(\sigma)^2(\pi)^4(\pi^*)^3$ (кратность связи — 3/2); 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.** $\Delta E_{\text{ан}}^{\circ} = -0.186$ В, $\Delta E_{\text{ан}} = -0,127$ 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: SeF_2 — 2 + 2 (угловая, $d \neq 0$); SeF_4 — 4 + 1 (качели, $d \neq 0$); SeF_6 — 6 (октаэдр, $d = 0$). **2.** BN^- — $(\sigma)^2(\pi)^3$ (кратность связи — 5/2); BN — $(\sigma)^2(\pi)^2$ (кратность связи — 2); 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. BN^- — $(\sigma)^2(\pi)^3$ (кратность связи — 5/2). 3. Стерическое число: COF_2 — 3 (треугольник, sp^2 , $d \neq 0$); SOF_2 — 1 + 6 (пирамида, sp^3 , $d \neq 0$); 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 MO , 0 моль M , 0.656 моль $\text{M}'\text{O}$, 0.344 моль M' , 0.172 моль 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. P^{3+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$; Mn^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$. 2. Стерическое число: AsCl_2F — 1 + 3 (пирамида, 1 сигнал, $d \neq 0$); AsCl_3F_2 — 5 (тригональная бипирамида, 1 сигнал, $d \neq 0$); AsClF_4 — 5 (тригональная бипирамида, 1 сигнал, $d \neq 0$). 3. NO $(\sigma)^2(\pi)^4(\pi^*)^1$, 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. Ne : $1s^2 2s^2 2p^6$ (электронов с $l = 0$: 4), Ne^* : $1s^2 2s^2 2p^5 3s^1$ (электронов с $l = 0$: 5). 2. Для CN $((\sigma)^2(\pi)^3)$ и CN^- $((\sigma)^2(\pi)^4)$, длина связи больше в CN , энергия диссоциации — в CN^- . ЭИР может быть обнаружена CN . 3. SF_2 (стерическое число 4) — угловая молекула; SF_4 (5) — «ходули»; 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 _____