

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ-I
Модули для самостоятельной работы
и примеры контрольных работ

Методическое пособие по курсу общей химии
для студентов 1 курса факультета естественных наук
всех специальностей

Пособие предназначено для студентов 1-го курса ФЕН всех специальностей и содержит модульные задания по курсу физической химии и примеры контрольных и экзаменационных работ за 2000/1 и 2001/2 учебные годы.

Составители:
проф. В. А. Собянин, доц. А. П. Чупахин,
д. х. н. В. А. Семиколенов, к. х. н. А. И. Боронин

Рецензент доц., к.х.н. П. П. Самойлов

© Новосибирский государственный университет, 2002

**СТРУКТУРА КУРСА И СИСТЕМА КОНТРОЛЯ
ЗНАНИЙ СТУДЕНТА**

Курс физической химии состоит из двух частей и разделен на пять модулей.

I часть – строение и свойства вещества:

Модуль 1, «Частицы»;

Модуль 2, «Взаимодействия частиц».

II часть – химический процесс:

Модуль 3, «Общая теория химического равновесия»;

Модуль 4, «Равновесия в растворах»;

Модуль 5, «Кинетика химических реакций».

Задание каждого модуля выполняется студентом самостоятельно и оформляется в письменном виде. Работа над модулем оценивается преподавателем, общая сумма баллов за работу над модулями – 1000.

В течение семестра студенты пишут четыре контрольные работы, общая сумма баллов за которые – 2000.

По итогам работы в семестре студент может получить оценку за курс без экзамена:

| Сумма баллов за модули | Сумма баллов за контрольные работы | Оценк |
|------------------------|------------------------------------|-------|
| 1000–800 | 2000–1600 | а |
| 799–700 | 1599–1400 | 5 |
| 699–500 | 1399–1050 | 4 |
| | | 3 |

Если оценка студента не устраивает, он может сдавать экзамен.

Экзамен проводится письменно.

Модуль 1. ЧАСТИЦЫ (150 б.)

1.1. АТОМНОЕ ЯДРО

Основные понятия

Нуклоны, электрон, позитрон (их масса, заряд, спин). Атомная единица массы. Элемент. Атомный номер. Массовое число. Изотоп. Атомная масса изотопа и элемента. Дефект массы. Радиоактивный распад. Период полураспада.

Вопросы и задачи

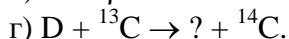
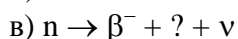
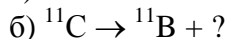
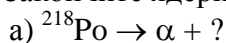
1. Из каких частиц состоит *атомное ядро*?

Почему ядро не распадается вследствие электростатического отталкивания составляющих его частиц? Сравните энергию электростатического отталкивания протонов в ядре атома гелия и энергию связи этого ядра. Что такое *дефект массы*?

2. Определите понятия: *атом, элемент, изотоп*.

Что означает запись: ${}^{14}_7\text{N}_2^+$.

3. Закончите ядерные реакции:



4. Изотоп ${}^{226}\text{Ra}$ подвержен α -распаду с периодом полураспада 1580 лет. Определить массу изотопа ${}^{226}\text{Ra}$ через 3160 лет, если его исходное количество составляло 10 мг.

1.2. АТОМ

Основные понятия

Волновая функция. Вероятность и плотность вероятности обнаружения электрона в заданной области пространства. Атомная орбиталь (АО). Квантовые числа. Принцип Паули. Первое правило Хунда. Основное и возбужденные состояния. Электронная конфигурация элемента. Периодическая система элементов (ПС). Ковалентность атомов. Потенциал (энергия) ионизации. Средство к электрону. Электроотрицательность. Гибридные АО.

Вопросы и задачи

1. Рассчитайте *потенциалы ионизации* H , He^+ , Li^{2+} и сравните со справочными значениями *потенциалов ионизации* атомов H , He и Li , объясните отличия.
2. Сформулируйте *принцип Паули* и *правило Хунда*. К каким состояниям частиц (*основным* или *возбужденным*) они применимы? Какие значения могут принимать квантовые числа для электронов в атоме с главным квантовым числом $n = 5$ (основное состояние)?
3. Что такое *атомная орбиталь*? Приведите примеры атома и иона с *электронной конфигурацией* внешнего слоя:
 $1s^2$; $2s^1$; $3s^23p^5$; $3s^23p^64s^2$; $3s^23p^63d^84s^2$; $3s^23p^63d^8$.
4. Укажите *электронную конфигурацию* и *ковалентность* атома селена в *основном* и *возбужденных состояниях*.
5. Используя справочные данные, установите, как изменяются электроотрицательности, потенциалы ионизации и сродство к электрону для элементов 2 периода и подгруппы VIA ПС. Объясните эти изменения.
6. Какие АО называются *гибридными*? Изобразите ориентацию в пространстве и обозначьте все известные гибридные АО для атомов углерода.

1.3.МОЛЕКУЛА

Основные понятия

Химическая связь. Ковалентная (неполярная, полярная) и ионная связи. Энергия и длина химической связи. Связывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали (МО), σ - и π -связи. Энергетические диаграммы МО. Кратность (порядок) связи. Структурные формулы многоатомных частиц. Геометрическое строение молекул с точки зрения гибридизации АО и метода отталкивания электронных пар (правила Гиллеспи – Найхольма). Связывающие и неподеленные электронные пары. Стерическое число. Многоцентровые МО, сопряжение. Дипольный момент.

Вопросы и задачи

1. Изобразите (схематично) распределение электронной плотности для *связывающих и разрыхляющих* σ - и π -МО для двухатомных молекул.
2. Для двухатомных частиц A_2 , A_2^+ , A_2^- ($A = H, O$) в основном состоянии изобразите *диаграммы МО*, укажите *электронные конфигурации, кратность связи*. Сравните для частиц одного атомного сорта (H или O) *энергии и длины связей*.
3. Сформулируйте правила *Гиллеспи-Найхольма*. Для частиц BF_3 , NH_3 , IF_3 , NH_4^+ , SeO_2 , ClO_2^- изобразите *структурные формулы*, определите число *связывающих и неподеленных электронных пар, стерическое число* и геометрию частиц.
4. Предложите описание геометрии частиц из п. 3 на основе *гибридизации АО*.
5. Сравните качественно (больше, меньше) длины связей и валентные углы для HNO_3 и NO_3^- . Что такое *сопряжение*?
6. От каких факторов зависит распределение электрического заряда в молекуле? Приведите примеры полярных и неполярных двухатомных молекул. Какие из приведенных в п. 3 нейтральных частиц имеют дипольный момент и почему?

Модуль 2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЧАСТИЦ (150 б.)

Основные понятия

Электрические и магнитные свойства. Поляризуемость, поляризация вещества, диэлектрическая постоянная. Магнитный момент частиц, парамагнетизм и диамагнетизм.

Состояния многоатомных частиц. Степени свободы частиц. Энергетические уровни – поступательные, вращательные, колебательные, электронные.

Нековалентные взаимодействия: ионов; диполей (ориентационное, индукционное, дисперсионное). Водородная связь.

Строение и состояние макросистем. Газы идеальные и реальные. Кристаллические и некристаллические твердые тела. Жидкости. Растворы. Параметры состояния и уравнение состояния системы. Внутренняя энергия. Энтропия.

Физические методы исследования строения вещества. Взаимодействие электромагнитного излучения с веществом. Спектры поглощения и испускания атомов и молекул. Спектроскопия электронная и колебательная. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Вопросы и задачи

1. Что такое **поляризуемость** частицы? Сравните поляризуемость в рядах: а) F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 ; б) H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te .
2. Сравните **магнитные моменты** электрона и атомного ядра. Приведите примеры **диамагнитных и парамагнитных** частиц, чем они отличаются? Почему парамагнитен газообразный кислород?
3. Определите **число поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы** для частиц: K^+ , HI , CS_2 , H_2S , C_2H_2 , C_4H_8 .
4. Сравните типичные значения энергии **вандерваальсовых взаимодействий, ионной связи, водородной связи** и ковалентной связи.
5. Объясните характер изменения температур плавления и кипения в рядах: а) F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 ; б) HF , HCl , HBr , HI .
6. Какие взаимодействия (**ковалентные или** какие конкретно **нековалентные**) удерживают в конденсированном состоянии частицы в следующих кристаллах и жидкостях: $Ag(ж.)$; $C_6H_6(ж.)$; $NaCl$; алмаз; графит; Cs ; H_2O ; $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$ (медный купорос)?
7. Что такое **раствор**? Приведите примеры жидких, твердых и газообразных растворов.
8. Напишите **уравнение состояния идеального газа**. Как связаны универсальная газовая постоянная R и число Авогадро N_A ? Приведите размерности R для значений 8,31 и 0,082.
9. Что такое **внутренняя энергия**? Сравните качественно внутренние энергии следующих систем (газы считать идеальными):
 - а) 1 г H_2 при 100 и 200 К ($P = 1$ атм);
 - б) 1 моль H_2 и 2 моль H при одинаковых T и P ;
 - в) 1 молекулу H_2O в газе и жидкости при одинаковых T и P ;
 - г) 1 молекулу O_2 в покоящемся и двигающемся с альпинистом баллоне при одинаковой температуре;
 - д) 1 г газа в баллоне у подножия и на вершине Эльбруса (T и P внутри баллона одинаковы).

10. Как связана энтропия с термодинамической вероятностью (числом микросостояний)
11. Сравните порядок величин энергии, длин волн и волновых чисел для переходов между состояниями частиц при: возбуждении валентных электронов, колебаний и вращений молекул.
12. Переходы между какими состояниями частиц лежат в основе:
- электронной (видимого света и УФ-);
 - колебательной (ИК-);
 - ЯМР- и ЭПР-спектроскопии.
13. Запишите уравнение Планка. Как связаны между собой энергия перехода ΔE , частота ν , длина волны λ и волновое число ω ?

Модуль 3. ОБЩАЯ ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ (300 баллов)

Основные понятия

Термодинамическое описание химического процесса. Гомогенные и гетерогенные процессы. Стехиометрическое уравнение. Химическая переменная. Внутренняя энергия, теплота, работа, первое начало термодинамики. Энтальпия. Теплоемкость. Энтропия, второе начало термодинамики. Самопроизвольный процесс. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца. Тепловой эффект химической реакции. Стандартные условия. Стандартное состояние. Стандартные термодинамические функции образования (ΔH_f° , ΔG_f°), стандартная энтропия (S°), их изменение при химическом процессе ($\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$, $\Delta_r G^\circ$). Химическое равновесие. Произведение реакции. Константа равновесия. Уравнение изотермы и изобары химического процесса. Принцип Ле-Шателье. Правило фаз. Фазовая диаграмма системы. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса для сублимации твердых тел и испарения жидкостей.

Термодинамическая теория растворов. Химический потенциал. Идеальный и реальный растворы. Концентрация, активность, коэффициент активности. Закон Рауля. Закон Генри. Осмотическое давление.

Вопросы и задачи

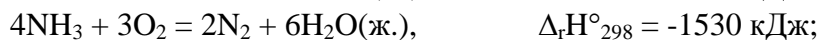
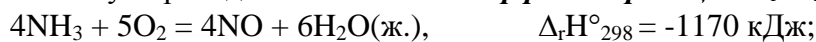
- Найдите предельное значение *химической переменной* для реакций: а) $2\text{NaHCO}_3(\text{тв.}) + \text{SO}_2(\text{г.}) = \text{Na}_2\text{SO}_3(\text{тв.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г.}) + 2\text{CO}_2(\text{г.})$
б) $\text{CH}_4(\text{г.}) + 0,5\text{O}_2(\text{г.}) = \text{CO}(\text{г.}) + 2\text{H}_2(\text{г.})$,
если в исходной смеси содержалось по 4 моля всех компонентов. Укажите, какая из этих реакций является гомогенной, и какая – гетерогенной.
- Сформулируйте *первое начало термодинамики*. Что такое *полезная работа*?
- Сформулируйте *второе начало термодинамики*. Какая величина возрастает при протекании необратимого процесса в закрытой системе – энтропия системы или общая энтропия системы и внешней среды?
- Что такое *теплоемкость*? Докажите, что для идеального газа $c_p - c_v = R$ (на 1 моль).
- 4г гелия находятся при $T = 300 \text{ К}$ и $P = 1 \text{ атм}$. Определите Q , ΔU , ΔH , W и ΔS при изотермическом расширении газа до $P = 0,5 \text{ атм}$.
- Каковы условия равновесия для *самопроизвольных процессов*:
а) в *изобарно-изотермических* условиях,
б) в *изохорно-изотермических* условиях,

в) в *изолированной системе*?

7. При каких условиях *теплота процесса* Q является функцией состояния?

8. Сформулируйте *закон Гесса*.

9. Используя приведенные *тепловые эффекты реакций* $\Delta_r H^\circ_{298}$,



вычислите *стандартную энтальпию образования* $\Delta_f H^\circ_{298}$ для NO и сравните полученную величину с табличной.

10. Для реакции из п.1 запишите *произведение реакции* Π и *константу равновесия* K через давление компонентов. Как называется состояние, при котором $\Pi = K$?

11. Для процесса $2\text{NO}(\text{г.}) + \text{O}_2(\text{г.}) = 2\text{NO}_2(\text{г.})$

а) вычислите $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$, $\Delta_r G^\circ$ и константу равновесия при $T = 298\text{K}$,

б) запишите *уравнение изотермы химической реакции*,

в) укажите направление процесса, если начальные давления компонентов $p_0(\text{NO}) = 3 \text{ Па}$, $p_0(\text{O}_2) = 2 \text{ Па}$, $p_0(\text{NO}_2) = 1 \text{ Па}$.

12. Поясните действие *принципа Ле-Шателье* на примере экзотермической реакции $\text{CO}(\text{г.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г.}) = \text{CO}_2(\text{г.}) + \text{H}_2(\text{г.})$.

13. Изобразите схематично *фазовую диаграмму* ртути.

14. Зависимость давления пара (Н/м^2) над жидким TiCl_4 от температуры (K) подчиняется уравнению $\lg P = 8,56 - \frac{1450}{T}$. Определите температуру нормальной точки кипения.

15. Оцените *осмотическое давление* и давление насыщенного пара для водного раствора сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ при 300K . Концентрация раствора $3,42 \text{ мас.}\%$. Давление насыщенного пара воды при 300K над чистой водой $0,03 \text{ атм}$.

16. Что такое *сольватация*? Какие процессы происходят при растворении в воде $\text{HCl}(\text{г.})$, $\text{NaCl}(\text{тв.})$, сахара?

Модуль 4. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ (300 б.)

Основные понятия

Кислотно-основное равновесие. Кислота и основание по Бренстеду и Аррениусу. Электролиты. Константа ионизации (кислотности и основности). Степень диссоциации. Водородный показатель pH. Гидролиз солей. Буферный раствор.

Равновесие между труднорастворимым соединением и его ионами в растворе. Произведение растворимости. Растворимость.

Окислительно-восстановительное равновесие. Окислитель, восстановитель, окисление, восстановление. Электрод, электродный потенциал. Уравнение Нернста. Гальванический элемент. Катодный и анодный процессы. ЭДС гальванического элемента. Направление процесса и условие равновесия.

Вопросы и задачи

1. Дайте определение *кислоты и основания* по *Аррениусу* и *Бренстеду*. Для водных растворов уксусной кислоты и аммиака запишите уравнения равновесий, выделите в них

сопряженные пары кислота - основание. Почему молекула H_2O в первом случае проявляет основные свойства, а во втором – кислотные?

2. Что такое **константа кислотности K_a** и **основности K_b** ?

Почему произведение $K_a \times K_b$ для сопряженной пары кислота - основание в водном растворе равно ионному произведению воды K_w ? Тождественны ли понятия **константа ионизации воды и ионное произведение воды**?

3. Для 0,011M водного раствора кислоты HA определите pH и степень диссоциации α кислоты, если $K_a = 10^{-1}$. Как можно увеличить или уменьшить α ? Как связаны α и K_a ?

4. Определите pH раствора, содержащего в 1 литре H_2O :

- а) 10^{-3} моль HCl; б) 10^{-5} моль HCl; в) 10^{-9} моль HCl

5. Для нейтрального водного раствора, содержащего кислоту HA и соль NaA, определить отношение концентраций $[A^-]/[HA]$, если:

- а) $pK_a = 4$; б) $pK_a = 9$.

6. Что такое **гидролиз**? Какие равновесия устанавливаются при растворении NH_4Cl и CH_3COONa в воде? Вычислите **константу гидролиза** этих соединений в водных растворах.

7. Почему pH водного раствора **многоосновных** неорганических кислот в основном определяются **первой ступенью** диссоциации?

8. Что такое **буферный раствор**? Каковы свойства буферных растворов? При каких условиях pH буферной смеси равен:

- а) pK_a сопряженной кислоты;
б) на 1 меньше pK_a сопряженной кислоты.

9. Являются ли буферными растворы, полученные сливанием одинаковых объемов:

- а) HCl 0,01 M и CH_3COOK 0,01M;
б) CH_3COOH 0,1 M и CH_3COOK 0,1 M;

10. Что такое **растворимость** и **произведение растворимости**? Приведите размерность этих величин.

Найдите растворимость и концентрацию ионов Zn^{2+} в насыщенном растворе $Zn_3(PO_4)_2$ ($IP=1 \cdot 10^{-32}$).

11. Найдите численное значение константы равновесия процесса:

- а) $Fe^{3+} + 3OH^- = Fe(OH)_3$;
б) $Fe^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3NH_4^+$.

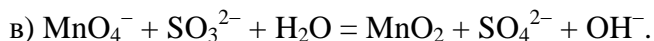
Для $Fe(OH)_3$ $K_L = 6 \cdot 10^{-38}$, для NH_3 $K_b = 2 \cdot 10^{-5}$.

12. Найдите растворимость $AgCl$ ($K_L = 2 \cdot 10^{-10}$):

- а) в воде;
б) в 0,02 M растворе $AgNO_3$.

13. Дайте определение **окислительно-восстановительных реакций**. Расставьте стехиометрические коэффициенты, укажите **сопряженные пары окислитель – восстановитель**, запишите отдельно **полуреакции окисления и восстановления** для реакций:

- а) $FeCl_3 + KI = FeCl_2 + I_2 + KCl$;
б) $K_2Cr_2O_7 + HCl = Cl_2 + CrCl_3 + KCl + H_2O$;

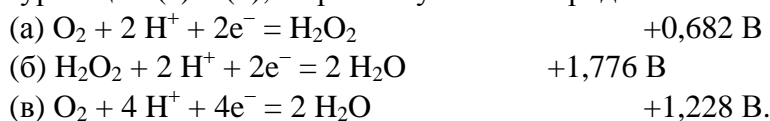


14. Что такое *электрод*? Запишите *уравнение Нернста* для электродного потенциала. Что значит понятие *стандартный электродный потенциал E°*? Как его измерить? Какова его размерность?

15. Как связана *ЭДС* окислительно-восстановительного процесса с *энергией Гиббса* этого процесса?

Для реакции $\text{H}_2(\text{газ}, 1 \text{ атм}) + \text{I}_2(\text{тв}) = 2 \text{HI}(\text{раствор})$ записать полуреакции окисления - восстановления. Используя E° полуреакций, рассчитать стандартную ЭДС ΔE° , изменение стандартной энергии Гиббса $\Delta_r G^\circ$ и константу равновесия K . $T = 298 \text{ К}$.

16. Почему электродный потенциал полуреакции (в), которая получается суммированием полуреакций (а) и (б), не равен сумме электродных потенциалов:



17. Две никелевые пластины погружены в два 0,1М водных раствора NiCl_2 и соединены в *концентрационный гальванический элемент*. Определить ЭДС элемента. Как изменится ЭДС элемента, если:

- а) разбавить один из растворов в 10 раз;
- б) уменьшить количество одного из растворов в 2 раза;
- в) заменить один из растворов на раствор $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ той же концентрации;
- г) добавить NaOH в один из растворов.

Модуль 5. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ (100 б.)

Основные понятия

Скорость химической реакции. Кинетическое уравнение. Порядок по компоненту. Порядок реакции. Константа скорости. Механизм химической реакции. Элементарные реакции. Молекулярность. Закон действующих масс. Уравнение Аррениуса. Энергия активации. Предэкспоненциальный множитель. Активированный комплекс. Цепные реакции. Катализ. Индукция.

Вопросы и задачи

1. Что такое *скорость химической реакции* и *скорости по компонентам*? Какова их размерность?

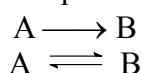
2. Сформулируйте *закон действующих масс*. Для элементарной реакции $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{AB}_2$ напишите выражения для скорости реакции и скорости по компонентам.

3. Для реакции $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ известно, что

- а) эта реакция является элементарной;
 - б) эта реакция является сложной, *порядок по компоненту А* равен 1, а по В равен 0,5.
- Определите *порядок реакции* и запишите *кинетическое уравнение* для а) и б).

4. Что такое *константа скорости реакции k*? Какова размерность k для реакций, приведенных в п. 3, если концентрации реагентов выражены в моль/л?

5. Для необратимой и обратимой реакций первого порядка

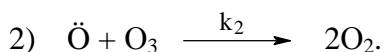
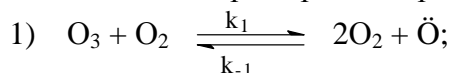


изобразите *кинетические кривые* для А и В.

6. Как *константа скорости реакции* зависит от температуры? Что такое *энергия активации* и какова ее размерность?

7. Изобразите зависимость изменения энергии реагирующей системы $A + B \rightarrow C + D$ от *координаты реакции*. Как называется состояние, соответствующее максимуму энергии. Укажите на этой зависимости энергию активации и тепловой эффект реакции.

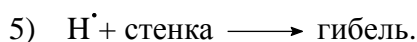
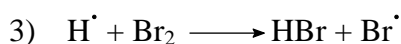
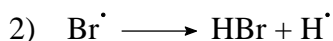
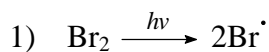
8. В избытке кислорода реакция разложения озона $2O_3 = 3O_2$ протекает по механизму:



Выведите уравнение для скорости разложения озона в *квазиравновесном* и *квазистационарном приближениях*.

9. Дайте определение *цепной реакции*.

Реакция $H_2 + Br_2 = 2HBr$ протекает по цепному механизму:



Укажите, какие из этих стадий относятся к зарождению, продолжению и обрыву цепи.

10. Дайте определение *катализа*. В отсутствие *катализатора* реакция характеризуется константой равновесия К. Изменится ли значение К, если этот же процесс проводится каталитически?

11. Дайте определение *химической индукции*. Биосинтез белка из аминокислот в клетке сопровождается увеличением энергии Гиббса. Почему этот процесс протекает самопроизвольно? Что является *индуктором* биосинтеза белка?

ПРИМЕРЫ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ

2000-1

1. Энергия электрона в ионе Be^{3+} равна $-54,4$ эВ. Какие значения n , l , m_l и m_s может иметь этот электрон.

2. Написать электронную конфигурацию ионов: S^{2-} , Ce^+ . Определить число неспаренных электронов.

3. 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. Изобразить энергетические диаграммы МО для частиц CN^+ и CN^- . Определить порядок связи для этих частиц. Отличаются ли вращательные спектры этих частиц? Ответ обосновать.

5. Определить пространственное строение частиц: CF_3^+ , CF_3^- , CF_2 , SCl_4 , SO_3^{2-} . Ответ обосновать.

6. Определить, насколько отличается энергия диссоциации HCl на атомы H и Cl от энергии диссоциации молекулярного иона HCl^+ на атом Cl и ион H^+ . В расчетах принять, что потенциал ионизации HCl равен 12,8 эВ. Ответ проиллюстрировать энергетической диаграммой.

7. 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.

2000-2

1. Для процесса изохорного нагревания газовой смеси, состоящей из 0,5 моль Ar и 0,5 моль N_2 от 298 до 300 К, определить: ΔU ; ΔH ; ΔS ; Q , сообщенную системе; W , совершенную системой.

2. Определить молярную теплоту и энтропию испарения воды при нормальной точке кипения. В расчетах принять, что $\Delta H_{\text{f}, 298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) = -285,8$ кДж/моль, $\Delta H_{\text{f}, 298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{\text{г}}) = -241,8$ кДж/моль; C_p для $\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$ и $\text{H}_2\text{O}_{\text{г}}$ не зависят от температуры и равны 75,3 и 33,6 Дж/(моль·К) соответственно.

3. Для реакции изомеризации $\text{A}(\text{г.}) = \text{B}(\text{г.})$ $K_p = 2$ при 298 К. Считая, что $\Delta H_{\text{f}, 298}^\circ$ изомеров A и B одинаковы и $\Delta_{\text{r}}S_p^\circ = 0$, найти $\Delta_{\text{r}}S^\circ_{298}$ и K_p при 500 К.

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

- а) 1 моль B и 1 моль C ; б) 1 моль A и 1 моль C .

2000-3

1. Для 0,1 М раствора кислоты HA $\text{pH} = 3$. Определите pH после добавления к 1 л этого раствора: а) 0,05 моль KOH ; б) 0,2 моль KOH .

2. Гальванический элемент составлен из хлорсеребряного электрода, погруженного в раствор HCl ($\text{pH} = 2$), и серебряного электрода, погруженного в 0,01 М раствор AgNO_3 . Определить ЭДС элемента, анод, катод и записать реакции, протекающие на электродах.

$$\text{PP}_{\text{AgCl}} = 10^{-10}, \quad E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ В.}$$

3. Определить количество HCl (в моль), которое необходимо добавить к 1 л насыщенного раствора $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ($\text{PP} = 10^{-26}$), содержащего 1 моль твердого $\text{Sn}(\text{OH})_2$, чтобы концентрация Sn^{2+} в растворе составила 10^{-2} моль/л.

4. В 1 л раствора с осмотическим давлением $\Pi = 1,47$ атм, содержащем 0,01 моль CoCl_2 и некоторое количество NiCl_2 , добавили по 0,1 моль металлических опилок Co и Ni . Определить:

а) направление реакции;

б) концентрации Co^{2+} , Ni^{2+} и осмотическое давление раствора после установления равновесия.

$$E^\circ(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = -0,277 \text{ В}; \quad E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,250 \text{ В}; \quad T = 298 \text{ К.}$$

2000-4

1. Для изобарного процесса $2A(г.) = A_2(г.)$ рассчитать изменение энтропии для превращения 1 моля А при 596 К, если известно, что в стандартных условиях ($P = 1$ атм, $T = 298$ К) числа микросостояний, соответствующих одной частице А и A_2 , равны $w(A) = 10^{10}$, $w(A_2) = 10^{14}$. Считать, что теплоемкость газов не зависит от температуры, вкладом колебательной составляющей для A_2 пренебречь.

2. 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) $\Delta_r G_{298}$ и $\Delta_r G^\circ_{298}$;

б) парциальные давления газов после установления равновесия.

3. В 1 л воды поместили 10^{-3} моль $CaSO_4$ ($K_L = 10^{-5}$). 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. В 1 л буферного раствора с $pH = 3$ растворили 10^{-3} моль кислоты H_2A ($K_{a1} = 10^{-2}$, $K_{a2} = 10^{-4}$). Вычислить концентрации H_2A , HA^- , A^{2-} в этом растворе.

5. Гальванический элемент составлен из водородного электрода ($p(H_2) = 1$ атм, 0,1 М раствор кислоты HX , $K_a(HX) = 10^{-5}$), и серебряного электрода (0,1 М раствор той же кислоты HX , содержащий осадок AgX , $K_L(AgX) = 10^{-13}$, $E^\circ(Ag^+/Ag) = 0,800$ В). Определить:

а) катод, анод и величину ЭДС элемента;

б) Написать уравнения реакций на электродах.

6. Константа скорости реакции $A \rightarrow B$ равна $k = 4,95$ л/моль·с. Определить, за какое время 99% А превратится в В, если начальная концентрация $c^0(A) = 0,1$ моль/л.

2000-экзамен

1. Для частиц IF_3 , IF_5 , IO_3^- , IO_4^- определить:

а) стериическое число и пространственное строение;

б) ковалентность атома I;

в) какие из нейтральных частиц имеют дипольный момент.

2. Для молекулы $^{35}_{17}Cl^{19}_9F$:

а) найти число нейтронов в каждом атоме;

б) построить энергетическую диаграмму молекулярных орбиталей и определить порядок связи.

3. Для процесса изобарного охлаждения 1 моль газообразного SO_2 от 400 до 300 К определить ΔH , ΔU , ΔS . В расчетах принять, что колебательные степени свободы молекулы SO_2 не возбуждены.

4. Для реакции $A(тв.) + 2B(г.) = C(тв.) + 2D(г.)$ при $T = 500$ К, парциальных давлениях $p_B = 0,10$ атм, $p_D = 0,15$ атм энергия Гиббса реакции $\Delta_r G = 500R \ln 225$.

Определить:

а) направление реакции и K_p ;

б) равновесный состав (в молях), если система первоначально содержала $n_A = n_B = 0,1$ моль, $n_C = n_D = 0,15$ моль.

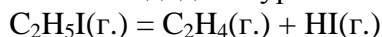
5. Определить:

- Начальную концентрацию раствора NH_3 ($K_b = 10^{-5}$), если его $\text{pH} = 10$.
- Растворимость $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ($K_L = 10^{-15}$) в растворе NH_3 , для которого $\text{pH} = 11$.

6. 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 ($p(\text{H}_2) = 1$ атм, $T = 298\text{K}$), помещенных в полученные растворы, составили гальванический элемент.

- определить анод и катод;
- написать электродные реакции;
- рассчитать ЭДС элемента.

7. Константа скорости разложения этилиодида по уравнению



равна $k = 10^{14} \exp(-220915/RT) \text{ с}^{-1}$, где R в Дж/(моль·К). Реакция происходит в замкнутом объеме при 400°C . В начальный момент система содержала этилиодид с давлением 0,1 атм и азот с давлением 0,05 атм. Через какое время давление в системе возрастет на 20%?

2001-1

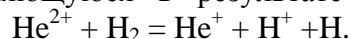
1. Анион ЭO_4^{2-} (где O – атом кислорода) содержит 68 электронов. Определить Э и число протонов в анионе. Написать электронную конфигурацию Э .

2. 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. Построить диаграмму МО частицы OF^+ . Определить кратность связи.

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

5. Рассчитать энергию, выделяющуюся в результате реакции



Построить энергетическую диаграмму. Энергия диссоциации H_2 равна 4,5 эВ.

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

2001-2

1. При изохорном нагревании газообразной смеси, содержащей 1 моль газа X и 0,5 моля аргона, от 300 до 600 К, изменение внутренней энергии составляет $2400R$ (Дж). Определить:

- молярную теплоемкость c_p газа X ;
- изменение энтропии при этом процессе.

Зависимостью теплоемкости от температуры в расчетах пренебречь.

2. Нормальная точка кипения и энтальпия испарения диметилсульфида равны 37°C и 27,9 кДж/моль, соответственно. Рассчитать, во сколько раз изменится число микросостояний молекулы диметилсульфида при этом фазовом переходе.

3. В предварительно вакуумированный сосуд объемом 820 л поместили 1 моль MO и 1 моль M . После достижения при 1000 К равновесия $\text{MO}(\text{тв.}) = \text{M}(\text{тв.}) + 0,5\text{O}_2(\text{газ})$ химическая переменная оказалась равна 0,2 моль. Определить:

а) равновесный состав и давление, установившееся в сосуде.

б) K_p и K_c при этой же температуре для реакции



4. 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/моль. Определить:

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.

В расчетах принять, что $\Delta_r c_p^\circ = 0$.

2001-3

1. Кислота H_2A сильная по первой ступени. 0,01 М раствор H_2A имеет $\text{pH} = 1,85$. Найти K_{a2} и pH раствора, полученного сливанием равных объемов 0,02 М растворов H_2A и KOH .

2. В 1 л буферного раствора с $\text{pH} = 3$ растворили 0,001 моль $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($K_{a1} = 2 \cdot 10^{-2}$, $K_{a2} = 5 \cdot 10^{-5}$). Вычислить концентрации всех частиц в полученном растворе.

3. Найти растворимость AgI в растворе над смесью твердых солей Ag_2SO_4 ($K_L = 4 \cdot 10^{-6}$) и AgI ($K_L = 1 \cdot 10^{-16}$).

4. Гальванический элемент составлен из кадмиевого ($E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,403$ В) и хромового ($E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -0,407$ В) электродов.

а) Какая реакция будет происходить в элементе ($T = 298$ К), если начальные концентрации Cd^{2+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} равны 0,1 моль/л?

б) Найти константу равновесия этой реакции.

в) Написать полуреакции на катоде и аноде.

2001-4

1. Для процесса перехода 1 моля идеального двухатомного 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. Для реакции $2002\text{CO(газ)} + 2002\text{CuO(тв.)} = 2002\text{Cu(тв.)} + 2002\text{CO}_2(\text{газ})$ $\Delta_r G^\circ_T = 0$. В закрытый объём поместили при температуре T по 1 моль CO и CuO , и по 0,2 моль Cu и CO_2 .

Определить: а) направление реакции; б) равновесный состав;

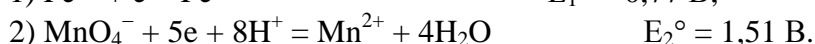
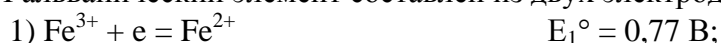
в) значение химической переменной.

3. Рассчитать pH и осмотическое давление раствора, полученного смешиванием 1 л 0,02 М раствора кислоты HA ($K_a = 10^{-4}$) и 1 л 0,04 М раствора её соли NaA . ($T = 298$ К).

4. К 1 л раствора, содержащего по 0,05 моль кислот HCl и HBr , добавили 0,09 моль соли AgNO_3 . Найти концентрацию частиц Ag^+ , Cl^- , Br^- и pH раствора после достижения равновесия.

Для AgCl $K_L = 10^{-10}$ и для AgBr $K_L = 10^{-13}$.

5. Гальванический элемент составлен из двух электродов:



Начальные концентрации участвующих в реакции частиц равны, моль/л: $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 0,005$, $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}] = 0,001$, $[\text{H}^+] = 0,01$.

Температура 298 К, объёмы растворов (1) и (2) равны.

Определить: а) протекающую в элементе реакцию; б) анод, катод; в) ΔE , ΔE° ; г) pH раствора для электрода (2) после достижения равновесия.

6. При одинаковой начальной концентрации А 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.

2001-экзамен

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 , ClO^- . Какие из них можно обнаружить методом ЭПР?

3. Для процесса перехода 3 моль идеального трехатомного газа из состояния 1 ($P_1 = 0,6$ атм; $T_1 = 298$ К) в состояние 2 ($P_2 = 1$ атм; $V_2 = 73,3$ л) определить ΔU , ΔH , ΔS , ΔG .

4. Для реакции $2A(г.) = B(г.) + C(тв.)$ 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 моль), если объем сосуда 100 л, а начальная концентрация А равна 0,1 моль/л.

в) Как изменятся K_p и K_c при увеличении температуры?

5. Для реакции в гальваническом элементе



константа равновесия $K = 5,35 \cdot 10^5$. 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, $p(H_2) = 1$ атм, $T = 298$ К.

Определить полуреакции на катоде и аноде, E° и E катода, ΔE элемента.

6. Для раствора, содержащего одинаковые молярные концентрации NH_3 и NH_4Cl , pH равен 9. Найти $K_b(NH_3)$ и растворимость $Mn(OH)_2$ ($K_L = 10^{-13}$) в этом растворе.

7. Вещество А превращается по двум параллельным реакциям:

1) $A \rightarrow B$; 2) $A \rightarrow C$.

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 $v_B = 10^{-3}$ моль/(л·с). Найти энергии активации реакций (1) и (2), считая предэкспоненциальные множители уравнения Аррениуса равными 10^{13} с^{-1} .

ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ

2000-1. 1. $n = 2$. $l = 0$; 1. $m = -1$; 0; 1. $m_s = \pm 1/2$. 2. S^{2-} [Ar], Ce^+ [Xe]4f²5s²5p⁶6s¹. 3. Mg [Ne]3s². 4. $K(CN^+) = 2$, $K(CN^-) = 3$; отличаются. 5. Правильный треугольник, пирамида, угловая, «ходули», пирамида. 6. На 0,8 эВ меньше. 7. 1,2,3-трихлорбензол; $p_e = 2,2$ D.

2000-2. 1. $\Delta U = Q = 4R = 33,2$ Дж; $\Delta H = 6R = 49,9$ Дж; $\Delta S = 2R \ln(300/298) = 0,111$ Дж/К; $W = 0$. 2. $\Delta H_{исп.373} = 40,9$ кДж/моль, $\Delta S_{исп.373} = 109,6$ Дж/(К·моль).

3. $\Delta_r S^\circ_{298} = R \ln 2 = 5,76$ Дж/К; $K_p = 2$. 4. а) Равновесный состав не изменится; б) в сторону реагентов, $n_A = 6,23$; $n_B = 2,23$; $n_C = 2,77$ моль.

2000-3. 1. а) 5; б) 13. 2. 0,35 В, катод – серебряный. 3. 0,03 моль. 4. а) $Co + Ni^{2+} = Ni + Co^{2+}$; б) $[Co^{2+}] = 0,0178$, $[Ni^{2+}] = 0,0022$ моль/л; $P = 1,47$ атм.

2000-4. 1. $-61,7$ Дж/К. 2. а) $\Delta_r G = 0,71$ и $\Delta_r G^\circ = 5,96$ кДж; б) $p(\text{NH}_3) = 0,254$, $p(\text{H}_2\text{S}) = 0,354$ атм. 3. а) $[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-3}$ моль/л; б) $[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-4}$ моль/л; в) $\Pi = 7,33$ атм. 4. $[\text{H}_2\text{A}] = [\text{A}^{2-}] = 8,3 \cdot 10^{-5}$, $[\text{HA}^-] = 8,33 \cdot 10^{-4}$ моль/л. 5. а) Катод – серебряный, $\Delta E = 0,387$ В; б) $\text{AgX} + e = \text{Ag} + \text{X}^-$, $\text{H}_2 - 2e = 2\text{H}^+$. 6. 200 с.

2000-экз. 1. а) 5; 6; 4; 4; б) 3; 5; 5; 7. в) IF_3 ; IF_5 . 2. а) $n(\text{Cl}) = 18$, $n(\text{F}) = 10$; б) $K_C = 1$. 3. $\Delta H = -400R = -3,32$ кДж, $\Delta U = -300R = -2,49$ кДж; $\Delta S = 4R \ln(3/4) = -9,56$ Дж/К. 4. а) В сторону реагентов; $K_p = 0,01$; б) $n_A = 0,164$; $n_B = 0,227$; $n_C = 0,086$; $n_D = 0,023$ моль. 5. а) $c_0(\text{NH}_3) = 10^{-3}$ моль/л; б) $L = 10^{-9}$ моль/л. 6. а) катод – $\text{HCl} + \text{KOH}$; б) $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$, $\text{H}_2 - 2e = 2\text{H}^+$; в) $0,295$ В. 7. 510 с.

2001-1. 1. Se $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^4$; $n_p = 66$. 2. 409 кДж/моль. 3. $K_C = 2$. 4. Правильный треугольник, тригональная бипирамида. 5. Выделяется 36,3 эВ. 6. Метил-этиловый эфир.

2001-2. 1. а) $c_p(X) = 8,25R = 68,6$ Дж/К·моль; б) $8R \ln 2 = 46,1$ Дж/К. 2. $\sim 5 \cdot 10^4$. 3. а) $n(\text{MO}) = 0,8$; $n(\text{M}) = 1,2$; $n(\text{O}_2) = 0,1$ моль; $0,01$ атм. б) $K_p = 0,01$; $K_C = 1,2 \cdot 10^4$. 4. а) $175,5$ Дж/К·моль; б) $0,784$.

2001-3. 1. $K_{a2} = 9,8 \cdot 10^{-3}$, $pH = 1,96$. 2. $[\text{H}^+] = 10^{-3}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 4,55 \cdot 10^{-5}$, $[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = 9,09 \cdot 10^{-4}$ моль/л. 3. $L = 5 \cdot 10^{-15}$ моль/л. 4. а) $2\text{Cr}^{3+} + \text{Cd} = \text{Cd}^{2+} + 2\text{Cr}^{2+}$; б) $K = 0,73$; в) катод – $\text{Cr}^{3+} + e = \text{Cr}^{2+}$, анод – $\text{Cd} - 2e = \text{Cd}$.

2001-4. 1. а) $\Delta U = 519$ Дж; б) $\Delta H = 727$ Дж; в) $\Delta S = -10,8$ Дж/К. 2. а) прямой процесс; б) $n(\text{O}) = n(\text{CuO}) = n(\text{Cu}) = n(\text{CO}_2) = 0,6$ моль; в) $\xi = 0,4/2002 = 2,00 \cdot 10^{-4}$ моль. 3. $pH = 4,3$; $\Pi = 1,22$ атм. 4. $[\text{Ag}^+] = 10^{-8}$, $[\text{Cl}^-] = 10^{-2}$, $[\text{Br}^-] = 10^{-5}$ моль/л; $pH = 1$. 5. а) $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{Fe}^{2+} = \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$; б) анод – 1-й электрод; в) $\Delta E = 0,55$ В; $\Delta E^\circ = 0,74$ В; г) $pH = 2,7$. 6. $E_a = 31,3$ кДж/моль.

2001-экз. 1. $n = 3$; $l = 0$; 1 ; 2 ; m от -2 до 2 ; $m_s = \pm 1/2$. 2. а) PF_3 , ClF_3 ; б) AlO_2^- , PO_2^+ – линейные, PO_2^- , ClO_2^- – угловые, ClO_3^- – пирамидальная; в) устойчивость $\text{ClO}^+ > \text{ClO} > \text{ClO}^-$, ЭПР – ClO^+ , ClO . 3. $\Delta H = \Delta U = 0$, $\Delta S = -12,7$ Дж/К, $\Delta G = 3,78$ кДж. 4. а) $K_p = 1$, $K_C = 24,4$; б) $n_A = 3,61$; $n_B = n_C = 3,19$ моль; в) уменьшатся. 5. Катод $\text{CuI} + e = \text{Cu} + \text{I}^-$, анод $\text{H}_2 - 2e = 2\text{H}^+$; $E_k^\circ = 0,169$ В, $E_k = 0,228$ В, $\Delta E = -0,228$ В. 6. $K_B = 10^{-5}$, $L = 10^{-3}$ моль/л. 7. $E_{a1} = 100,5$; $E_{a2} = 96,6$ кДж/моль.