КОНТРОЛЬНЫЕ РАБОТЫ И ЭКЗАМЕН 2002 г.

КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА №1 (800 б.)

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

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

3. (150 б.) Определить пространственное строение следующих частиц: SeF_2Cl_2, SeO_3^{2-}, XeO_3.
   Какие из молекул обладают постоянным дипольным моментом? Ответ обосновать.

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

5. (120 б.) Потенциалы ионизации атома и молекулы кислорода равны 1314 и 1165 кДж/моль соответственно. Определить, какая из реакций $O_3^+ = O_2^+ + O$ или $O_3^+ = O_2 + O^+$ является энергетически более выгодной и насколько.
   Изобразить энергетическую диаграмму системы.

6. (150 б.) Для изобарного нагревания 1 моля 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.

КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА № 2 (400 б.)

1. (60 б.) 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 $\Delta_r C^0_p = 0$; e – основание натурального логарифма.

2. (100 б.) 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. $K_L(AgCl) = 1{,}7 \cdot 10^{-10}$.

3. (60 б.) Показать, что условие осаждения труднорастворимого гидроксида $Me(OH)_y$ определяется уравнением:

$$pH > -\lg K_W + \frac{1}{y}\lg K_L - \frac{1}{y}\lg[Me^{y+}],$$

где K_W и K_L – ионное произведение воды и произведение растворимости гидроксида соответственно.

3. (80 б.) В 1 л ацетатного буферного раствора состава $[OAc^-] = [HOAc] = 10^{-2}$ моль/л добавили 10^{-4} моля кислоты *HX*. Степень диссоциации кислоты *HX* в этом растворе составила 0,1. Определить константу гидролиза кислотного остатка X^-. $K_a(HOAc) = 10^{-5}$.

5. (100 б.) При 1000 ^{0}C и общем давлении 20 атм в равновесной смеси CO_2(г) + C(тв) = 2CO(г) содержится 12,5 % об. CO_2. Определить:
   а) константу равновесия реакции;
   б) направление реакции и равновесный состав при общем начальном давлении 30 атм и начальном содержании в смеси: 5 молей C(тв), 1 моль CO_2 и 2 моля CO.

КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА № 3 (800 б.)

1. (140 б.) Стандартная энтропия графита при 298 К S^0_{298}= 5, 74, а при 398 К S^0_{398} = 8,21 Дж/моль·К. Определить:
   а) стандартную энтальпию образования графита при 398 К $\Delta H^0_{f,398}$;
   б) количество теплоты, которое необходимо для нагревания 1 моля графита от 298 до 398 К при p=1 атм.
   Принять, что теплоемкость графита C^0_p не зависит от температуры.

2. (160 б.) Для реакции Fe_3O_4(тв) + 4H_2(г) = 3Fe(тв) + 4H_2O(г) 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 б.) pH раствора, полученного добавлением $8\cdot10^{-3}$ моля КОН к 1 л 0,01 М раствора слабой кислоты HA, равен 7. Рассчитать:
   а) K_a кислоты HA;
   б) осмотическое давление полученного раствора.
   T = 298 К.

4. (180 б.) Гальванический элемент составлен из хлорсеребряного и каломельного электродов. Стандартный потенциал каломельного электрода больше 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 К.

5. (140 б.) При 500 К скорость обратимой элементарной газофазной реакции $A = B + C$ равна 10^{-5}моль/л·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 реакций k_1 и k_{-1}, если для этой реакции при 500 К $\Delta_r G^0_{500} = -500R\cdot\ln4{,}1$.

ЭКЗАМЕН (1500 б.)

1. (200 б.) 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 Se. Какие из них и почему имеют постоянный дипольный момент?

2. (150 б.) Изобразить энергетическую диаграмму МО для частицы BN. Определить кратность связи для частиц BN^-, BN и BN^+.

3. (150 б.) Рассчитать изменение энергии в реакции
   $He^+ + H = He + H^+$. В расчетах принять, что энергия межэлектронного отталкивания в атоме He равна 29, 8 эВ.

4. (150 б.) 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. (250 б.) В вакуумированный сосуд помещен избыток твердого вещества AB_2. При нагревании в системе устанавливается равновесие $AB_2(тв) = A(г) + 2B(г)$.
   При 300 К равновесное давление равно 0,3 атм, при 350 К – 0,6 атм. Найти:
   а) энтальпию ($\Delta_r H^0$) и энтропию ($\Delta_r S^0$) реакции, 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 моля вещества AB_2.

6. (200 б.) Определить pH раствора, полученного смешиванием 0,8 л 0,2М раствора NaHA и 0,2 л 0,8М раствора Na_2A. Кислота H_2A по первой ступени сильная, а $K_{a2} = 10^{-5}$.

7. (200 б.) В гальваническом элементе при 25 ^{0}C протекает реакция $CuSO_4 + Zn = ZnSO_4 + Cu$.
   Для этой реакции $\Delta_r G^0 = -212{,}72$ кДж.

а) Написать полуреакции, протекающие на электродах;
б) Определить ЭДС элемента при концентрациях $C(CuSO_4)$ = 0,1 моль/л и $C(ZnSO_4)$ = 0,01 моль/л.

8. (200 б.) Скорости элементарной необратимой реакции $xA + yB \rightarrow C + D$ равны $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ и $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с при $C(A) = C(B) = 0{,}1$ моль/л и $C(A) = C(B) = 0{,}01$ моль/л соответственно.
Определить молекулярность и константу скорости реакции.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЙ НЕКОТОРЫХ ЗАДАЧ ИЗ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ 2003–2005 гг.

КР-1(2004). Сформулируйте принцип Паули. Напишите краткую электронную конфигурацию иона Ir^{4+}. Определите число нейтронов в ядре этого иона.

Решение. Согласно принципу запрета Паули, на одной спин-орбитали не может находиться более одного электрона, т. е. в атоме не может существовать двух электронов с одинаковым набором четырех квантовых чисел: n, l, m_l, m_s.

Краткая форма записи электронной конфигурации Ir^{4+}: $[Xe]4f^{14}5d^5$.

Для определения числа нейтронов в ядре необходимо выбрать один из изотопов Ir. По атомной массе, приведенной в Периодической системе, – 192,2, видно, что наиболее распространенный в природе изотоп $^{192}_{77}Ir$ с массовым числом 192. Порядковый номер 77 означает, что в ядре Ir как атома, так и иона Ir^{4+} содержится 77 протонов. Следовательно, число нейтронов равно 192 – 77 = 115.

КР-1(2005). Взаимодействие α-частицы с атомом водорода приводит к образованию протона и иона He^+. Определите изменение энергии в этой реакции.

Решение. α-частица – это ядро атома гелия, т. е. He^{2+}. Реакцию $He^{2+} + H = He^+ + H^+$ можно представить как сумму двух процессов с известными изменениями энергии:

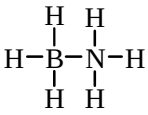
1) $H \rightarrow H^+ + e$ E_1 – потенциал ионизации атома H, равный 13,6 эВ;

2) $He^{2+} + e \rightarrow He^+$ E_2 – сродство к электрону ядра гелия, равное энергии электрона в одноэлектронной частице He^+: $E = -13{,}6 \cdot Z^2/n^2$, где $Z = 2$, $n = 1$; тогда $E_2 = -54$, 4 эВ.

Изменение энергии в реакции ΔE – алгебраическая сумма E_1 и E_2: $\Delta E = 13{,}6 - 54{,}4 = -40{,}8$ эВ.

КР-1(2005). Изобразите структурные формулы и установите пространственное строение: а) молекул $NH_3 \cdot BH_3$ и NSF_3 (ковалентность серы равна 6); б) иона $IF_2O_2^-$ (иод – центральный атом).

Решение. **а)** структурные формулы:



$NH_3 \cdot BH_3$:

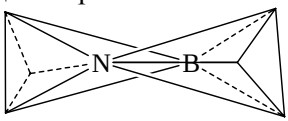
; NSF_3:

Геометрическое строение $NH_3 \cdot BH_3$ определим, используя представления о гибридизации АО.

Сначала рассмотрим геометрию отдельных фрагментов этой молекулы: NH_3 и BH_3. Атом азота имеет пять валентных электронов: неподеленную пару $2s^2$ и три неспаренных $2p$-электрона. Валентные АО атома N (одна s-АО и три p-АО) образуют четыре sp^3-гибридные АО, направленные к вершинам тетраэдра. Три из sp^3-ГАО заняты тремя неспаренными электронами, которые образуют химическую связь с тремя атомами H. Четвертая sp^3-ГАО занята неподеленной парой электронов.

Атом бора имеет три валентных электрона. Электронная конфигурация возбужденного атома бора B^* $2s^1\ 2p^2$. Валентные АО атома В (одна *s*-АО и три *p*-АО) образуют четыре sp^3-гибридные АО, направленные к вершинам тетраэдра. Три из них заняты неспаренными электронами, которые образуют химическую связь с тремя атомами Н. Четвертая sp^3-АО является вакантной.

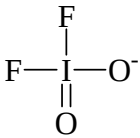
Между фрагментами NH_3 и BH_3 образуется химическая связь по донорно-акцепторному механизму (N – донор, В – акцептор). В результате молекула $NH_3 \cdot BH_3$ представляет собой два тетраэдра, соединенные следующим образом:



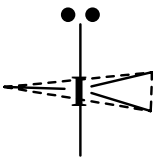
Рассмотрим строение NSF_3, используя правила Гиллеспи:

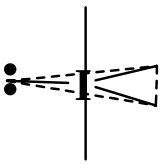
Известно, что центральный атом S имеет ковалентность 6, т. е. участвует в образовании четырех σ- и двух π-связей. Стерическое число (СЧ) определяется суммой числа σ-связывающих пар (σ-СП) и числа неподеленных пар (НП). Для S в молекуле NSF_3 СП = 4, НП = 0, СЧ = 4. Следовательно, геометрическая форма NSF_3 – тетраэдр.

б) структурная формула $IF_2O_2^-$:



Строение $IF_2O_2^-$ по Гиллеспи: СП = 4 (четыре σ-связи); НП = 1 (число неподеленных пар); СЧ = СП + НП = 5. Следовательно, пять орбиталей центрального атома иода направлены к вершинам тригональной бипирамиды. Для определения положения неподеленной пары необходимо применить дополнение Найхольма. Для этого нужно определить число взаимодействий неподеленной пары со связывающими парами под углом 90^0 для двух альтернативных структур:

1) 

2) 

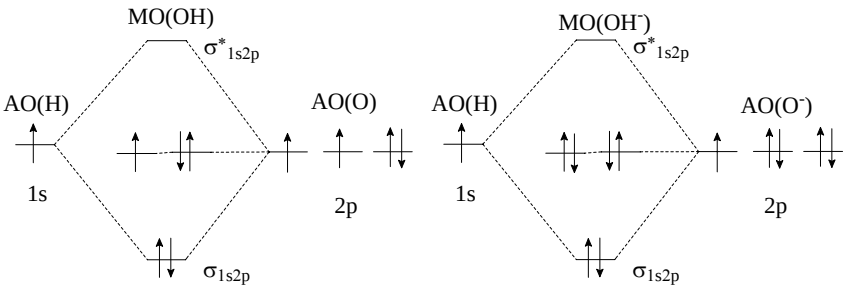
Для структуры *1* таких взаимодействий три, а для структуры *2* таких взаимодействий – два. Следовательно, наиболее устойчивой структурой является *2*. Такая структура является искаженным тетраэдром и часто называется “ходули”.

Аналогичным образом рассматриваем расположение атомов кислорода. Взаимодействие двойной связи атомов кислорода (кулоновское отталкивание) с НП больше взаимодействия одинарной связи с НП. Поэтому предпочтительнее те структуры, в которых атомы кислорода располагаются в экваториальной плоскости.

Следует отметить, что точное решение о взаимном расположении атомов F и O требует дополнительных данных.

КР-1(2005). Изобразите энергетические диаграммы МО для частиц OH, OH^- и O_2, O_2^-. (Потенциалы ионизации *I*(H) = 13,60 эВ, *I*(O) = 13,62 эВ.) Объясните экспериментальный факт, что энергия связи *E*(OH) ≈ *E*(OH^-), а *E*(O_2) > *E*(O_2^-). Какие из этих частиц можно обнаружить методом ЭПР?

Решение: Взаимное расположение энергетических уровней АО водорода и кислорода в соответствии с потенциалами ионизации, расположение МО и заполнение их электронами (в соответствии с принципом минимальной энергии и принципом Паули) будет выглядеть следующим образом:

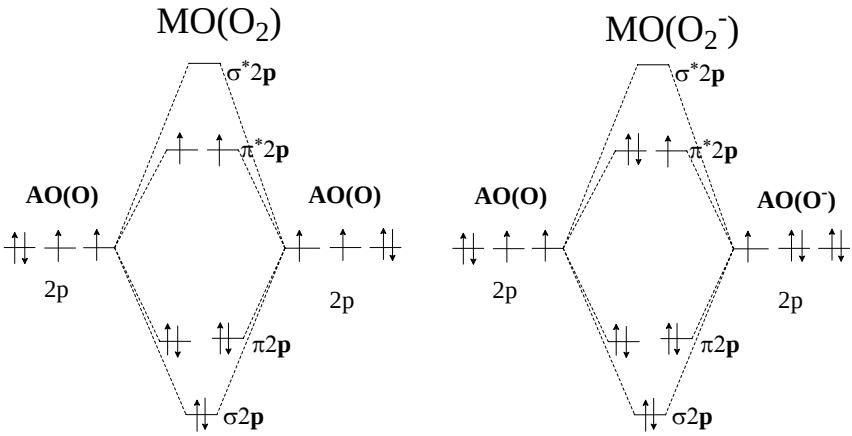


Число МО равно сумме АО, поэтому система МО для OH и OH^- состоит из четырех орбиталей: одна связывающая σ-орбиталь,

образованная 1s(H) и 2*p*(O), одна разрыхляющая σ^*-орбиталь и две несвязывающие МО, образованные двумя 2*p*-орбиталями кислорода. Кратность связи частиц OH и OH^- одинакова и равна 0,5. (Электроны на несвязывающих орбиталях вклад в связывание не вносят.) Поэтому и $E(OH) \approx E(OH^-)$.

Для O_2 и O_2^- системы МО приведены на рисунках. Исходя из этих схем, видно, как меняется кратность связи.

Кратность связи для O_2: $(6 - 2)/2 = 2$; для O_2^-: $(6 - 3)/2 = 3/2$, поэтому и $E(O_2) > E(O_2^-)$. Частицы, имеющие неспаренные электроны, могут быть обнаружены методом ЭПР. К таким частицам относятся OH, O_2 и O_2^-.



КР-1(2005). При изотермическом сжатии идеального газа число микросостояний в расчете на одну молекулу изменилось в 2 раза. Определите, во сколько раз изменился объем газа.

РЕШЕНИЕ: При изотермическом изменении объема *n* молей газа изменение энтропии

$$\Delta S = n \cdot R \cdot \ln(V_2/V_1) \qquad (1)$$

Это изменение энтропии связано с изменением числа микросостояний w_2 и w_1 всей системы в конечном и начальном состояниях соответственно и может быть вычислено

$$\Delta S = k\cdot\ln(w_2/w_1).$$

Для системы из n молей газа изменение энтропии, приходящееся на одну молекулу, равно $\Delta S/n\cdot N_A$. Это изменение энтропии связано с изменением числа микросостояний одной частицы ω следующим образом:

$\Delta S/n\cdot N_A = k\cdot\ln \omega_2/\omega_1$; $\Delta S = n\cdot N_A\cdot k\cdot\ln \omega_2/\omega_1$; Поскольку $N_A\cdot k = R$, получим

$$\Delta S = n\cdot R\cdot\ln \omega_2/\omega_1. \qquad (2)$$

Приравнивая правые части уравнений (1) и (2), получаем: $n\cdot R\cdot\ln V_2/V_1 = n\cdot R\cdot\ln \omega_2/\omega_1$.
Отсюда следует, что $V_2/V_1 = \omega_2/\omega_1 = 0{,}5$.

КР-1(2004). Для изохорного нагревания *n* молей идеального одноатомного газа от 300 до 400 К было затрачено 24, 93 кДж теплоты. Определить *n* и изменение в этом процессе энтальпии *ΔH*, внутренней энергии *ΔU* и энтропии *ΔS*.

РЕШЕНИЕ: При изохорном (V = const) нагревании n молей газа от температуры T_1 до температуры T_2 количество теплоты равно: $Q_v = n\cdot C_v\cdot(T_2 - T_1)$, где C_v – молярная изохорная теплоемкость газа dU/dT, которая рассчитывается в соответствии с распределением внутренней энергии по степеням свободы движений. Для одноатомного газа возможно только поступательное движение с распределением внутренней энергии по (1/2)RT на каждую степень свободы, т. е. (3/2)RT. Поэтому $C_v = (3/2)R$ Дж/моль·К.

Тогда $n = Q_v/[C_v\cdot(T_2 - T_1)] = 24930 / ((3/2)\cdot 8{,}31\cdot 100) = 20$ моль.
Изменение энтальпии в изохорном нагревании $\Delta H = n\cdot C_p\ (T_2 - T_1)$, где C_p – молярная изобарная теплоемкость, которая равна $C_v + R$, т. е. (5/2)R. Тогда $\Delta H = 20\cdot(5/2)\ 8{,}31\cdot 100 = 41550$ Дж.

ΔU – изменение внутренней энергии в изохорном процессе. Это же – теплота нагревания Q_V (следствие первого начала термодинамики). Поэтому $\Delta U = 24{,}93$ кДж.

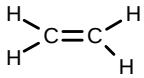
ΔS – изменение энтропии в изохорном процессе нагревания n молей равно $\Delta S = n \cdot C_V \cdot R \cdot \ln(T_2/T_1)$, т. е.

$\Delta S = 20 \cdot (3/2) \cdot 8{,}31 \cdot \ln(400/300) = 71{,}72$ Дж/К.

ЭКЗАМЕН(2003). Для углеводорода C_nH_{2n} при полном возбуждении всех степеней свободы движений молярная теплоемкость при постоянном давлении равна 16R. Определите природу углеводорода и качественно изобразите ПМР-спектр.

РЕШЕНИЕ: Для определения природы углеводорода необходимо определить его состав, т. е. ***n***. Изохорная теплоемкость $C_V = C_p - R = 15R$ зависит от числа возбужденных степеней свободы движений. Для углеводорода C_nH_{2n} общее число степеней свободы равно $3 \cdot 3n = 9n$. Из них – 3 поступательные, 3 вращательные (молекула нелинейна), остальные степени свободы $(9n - 6)$ – колебательные, вклад которых в общую теплоемкость составляет: $15R - 3/2R - 3/2R = 12R$. Исходя из закона о равномерном распределении внутренней энергии по степеням свободы – по RT на каждую колебательную степень свободы, – можно сделать вывод, что в молекуле углеводорода 12 колебательных степеней свободы. Таким образом, $9n - 6 = 12$, откуда $n = 2$. Следовательно, углеводород C_2H_4 – этилен.

Спектр ПМР состоит из одной линии, так как все протоны в молекуле этилена эквивалентны.



КР-1(2005). ПМР-спектр кислородсодержащего органического соединения C_nH_mO, имеющего молекулярную массу 46, состоит из одной линии. Установите структурную формулу этого соединения.

РЕШЕНИЕ: Сначала необходимо установить состав соединения. Из молярной массы вычитаем массу атомарного

кислорода 46 – 16 = 30. Очевидно, что $n = 1$ не подходит. Для $n = 2$ состав C_2H_6O. Это может быть этанол или диметиловый эфир. Этанол CH_3CH_2OH должен иметь три линии в ПМР-спектре (три неэквивалентные группы протонов) с отношением интенсивностей 3 : 2 : 1.

По условию задачи в ПМР-спектре соединения наблюдается одна линия, из чего следует эквивалентность всех протонов. Такой спектр возможен для диметилового эфира $CH_3—O—CH_3$.

КР-2 (2004). Для реакции $PCl_5(г.) = PCl_3(г.) + Cl_2(г.)$ известна константа равновесия $K_p = 1{,}8$ при 520 К. Определите: а) константу равновесия K_c; б) общее давление, при котором равновесное значение степени превращения PCl_5 составит 50%, если первоначально в системе (V = const) присутствовал только PCl_5.

РЕШЕНИЕ: а) Используя взаимосвязь K_p и K_c, найдем K_c: $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$, где Δn – изменение числа молей компонентов в газовой фазе для стехиометрического уравнения реакции. Для реакции, приведенной в условии задачи, $\Delta n = 2 – 1 = 1$; $R = 0{,}082$ л·атм/моль·К; $T = 520$ К.

$K_c = 1{,}8(RT)^{-\Delta n} = 1{,}8 \cdot (0{,}082 \cdot 520)^{-1} = 0{,}0422$.

б) Давление в системе (при V = const) изменяется пропорционально стехиометрическому изменению числа молей n, так как $P = (n/V)RT$.

Если начальное давление PCl_5 равно p^0, то при 50 %-ном превращении PCl_5 его равновесное давление станет $0{,}5p^0$, а равновесные давления ($\overline{p}$) продуктов реакции по $0{,}5p^0$. Подставив равновесные давления в выражение константы равновесия, получим:

$K_p = (\overline{p}_{PCl3} \cdot \overline{p}_{Cl2})/\overline{p}_{PCl5} = (0{,}5p^0 \cdot 0{,}5p^0)/0{,}5p^0 = 1{,}8$

откуда $p^0 = 3{,}6$ атм. Суммарное равновесное давление: $1{,}5p^0 = 5{,}4$ атм.

КР-2 (2003). При 298 К величина осмотического давления (π) 0,1 М раствора кислоты *HA* отличается на 25 % от величины π 0,1 М раствора HCl. Определите: а) *pH* каждого из этих растворов; б) концентрации всех частиц и *pH* раствора, полученного смешиванием равных объемов исходных растворов кислот.

РЕШЕНИЕ: а) Из условий задачи следует учесть, что HCl – сильная кислота, т. е. $[H^+]$ = 0,1 моль/л и *pH* = 1. Осмотическое давление 0,1 М HCl находится из уравнения $\pi = i \cdot C \cdot R \cdot T$, где i – изотонический коэффициент. Для HCl i = 2, и π(HCl) = $= 2 \cdot 0,1 \cdot 0,082 \cdot 298 = 4,89$ атм. Осмотическое давление *HA* не может быть больше осмотического давления HCl, так как при одинаковых концентрациях кислот значение i максимально для сильной кислоты HCl. Следовательно, $\pi(HA) = 0,75 \cdot \pi(HCl) = 0,75 \cdot 4,89 = 3,66$ атм.

Далее можно найти $i(HA) = \pi(HA)/(C(HA)\,RT)$. $i = 3,66/(0,1 \cdot 0,082 \cdot 298) =$ $= 1,5$. Учитывая взаимосвязь i и степени диссоциации α, $i = 1 + \alpha(m - 1)$, где m – число частиц, на которые распадается одна молекула электролита, получаем $1,5 = 1 + \alpha(2 - 1)$, откуда находим $\alpha = 0,1$. Далее находим: $[H^+] = \alpha \cdot C^0 = 0,1 \cdot 0,1 = 0,01$ моль/л и *pH* = 2.

Равновесные концентрации (∗) всех частиц в 0,1 М растворе *HA*: $[H^+] = 0,01$; $[A^-] = [H^+] = 0,01$; $[HA] = C^0 - [A^-] = 0,1 - 0,01 =$ $= 9 \cdot 10^{-2}$ моль/л позволяют вычислить $K_a(HA) = [H^+] \cdot [A^-]/[HA] =$ $= (0,01 \cdot 0,01)/0,09 = 1,11 \cdot 10^{-3}$.

б) При смешивании равных объемов кислот уменьшаются в 2 раза начальные концентрации HCl и *HA*: C^0(HCl) = 0,05; $C^0(HA)$ = 0,05 моль/л;

Необходимо учесть, что сильная кислота HCl смещает равновесие диссоциации $HA = H^+ + A^-$ в сторону реагентов. Обозначим $[A^-] = x$, тогда $[H^+] = 0,05 + x$, $[HA] = 0,05 - x$. Подставив эти значения в выражение $K_a(HA) = [H^+] \cdot [A^-]/[HA] =$

∗ Равновесные концентрации частиц в растворе, например концентрация H^+, обозначаются $\overline{C}$ (H^+) или $[H^+]$.

$= (0,05 + x)x/(0,05 - x) = 1,11 \cdot 10^{-3}$ и решая квадратное уравнение, находим $x = 0,107 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Тогда $[A^-] = 0,107 \cdot 10^{-2}$; $[H^+] = 5,107 \cdot 10^{-2}$; $[HA] = 4,893 \cdot 10^{-2}$ моль/л. $[Cl^-] = 0,05$ моль/л. $pH = 1,29$.

Проверка решения: $C^0(HA) = [HA] + [A^-] = 0,107 \cdot 10^{-2} + 4,893 \cdot 10^{-2} =$ $= 0,05$ моль/л.

Или: $K_a = (0,05 + 0,107 \cdot 10^{-2}) \cdot 0,107 \cdot 10^{-2}/(0,05 - 0,107 \cdot 10^{-2}) = 1,11 \cdot 10^{-3}$.

КР-2 (2004). При разложении 1 моля твердого вещества *A* образуется *x* молей газообразного продукта *B*: *A*(тв) = *x B*(г). Для этой реакции при 500 и 600 К равновесные давления *B*(г) равны 0,5 и 1 атм соответственно; $\Delta_r H^0 = 34,56$ кДж. (Принять, что $\Delta_r H^0$ не зависит от температуры.) Определите *x*.

РЕШЕНИЕ: Используем уравнение температурной зависимости константы равновесия реакции:

$\ln(K_{p,600}/K_{p,500}) = \Delta_r H^0/R \cdot (1/500 - 1/600)$.

Подставив в это уравнение выражение K_p через равновесные парциальные давления ($K_p = \overline{p}^{\,x}{}_B$), найдем x:

$\ln (1/0,5)^x = 34560 \cdot 100/8,31 \cdot 500 \cdot 600$; $x \ln 2 = 1,386$; $x = 2$.

КР-2 (2005). Для реакции *A*(тв) = *B*(г) + 2*C*(г) при температуре *T* известны значения $K_p = 1$ и $K_c = 1,45 \cdot 10^{-5}$. Определите при этой температуре: а) равновесный состав в молях, если в сосуд объемом *V* = 16,4 л первоначально поместили 2 моля *A*, 0,1 моля *B* и 0,8 моля *C*; б) величину химической переменной ξ после установления равновесия; в) общее равновесное давление в системе.

РЕШЕНИЕ: а) Для того чтобы определить равновесный состав, необходимо узнать, в каком направлении пойдет процесс. Используя уравнение изотермы химической реакции $\Delta G = RT\ln(\Pi/K)$ (или $dG/d\xi = RT\ln(\Pi/K)$), знак ΔG можно определить, сравнивая значения константы равновесия K_c и произведения реакции Π_c:

K_c = 1,45·10^{-5} и $\Pi_c = C(B)\cdot C^2(C)$ = 0,1/16,4·(0,8/16,4)^2 = 1,45·10^{-5}.

В данных условиях $K_c = \Pi_c$ и $\Delta G = 0$, следовательно, система находится в состоянии равновесия и $n(A)$ = 2 моля; $n(B)$ = 0,1 моля; $n(C)$ = 0,8 моля.

б) Химическая переменная для системы, исходное состояние которой – равновесное, равна нулю ($\xi = 0$).

в) Общее равновесное давление можно найти, если выразить равновесные парциальные давления через общее равновесное давление $\overline{P}_{\text{общ.}}$ и равновесные молярные доли компонентов x:

$\overline{p}\,(B) = x_B\cdot\overline{P}_{\text{общ.}}$ = 0,1/(0,1 + 0,8) $\cdot\,\overline{P}_{\text{общ.}}$ и $\overline{p}\,(C) = x_C\cdot\overline{P}_{\text{общ.}}$ = 0,8/ (0,1 + 0,8)$\cdot\,\overline{P}_{\text{общ}}$.

Подставив эти значения в выражение:

$K_P = (1/9)\cdot\overline{P}_{\text{общ.}}\,(8/9)^2\cdot\overline{P}^{\,2}_{\text{общ}} = 1$, находим $\overline{P}_{\text{общ.}}$ = 2,25 атм.

Можно эту задачу решить иначе.

Из взаимосвязи K_p и K_C можно найти температуру: $K_P/K_C = (RT)^3 = 1/1{,}45\cdot10^{-5}$; $0{,}082T = (10^5/1{,}45)^{1/3}$, T = 500 К.

Далее необходимо выяснить, в каком направлении пойдет процесс, т. е. определить знак ΔG в уравнении изотермы химической реакции. Для этого нужно сравнить величины константы равновесия K_p и Π_p или K_c и Π_c (см. выше). Вычислим начальные парциальные давления $p^0(B)$ и $p^0(C)$:

$p^0(B)$ = (0,1·0,082·500)/16,4 = 0,25 атм;

$p^0(C)$ = (2·0,082·500)/16,4 = 2,0 атм.

$\Pi_p = p^0(B)\,p^0(C)^2 = 0{,}25\cdot2^2 = 1$, т. е. $\Pi_p = K_p$, следовательно,

$\Delta G = 0$, что соответствует состоянию равновесия.

а) равновесный состав: 2 моля *A;* 0,1 моля *B*; 0,8 моля *C*;

б) $\xi = 0$; в) $\overline{P}_{\text{общ.}}$ = 0,25 + 2 = 2,25 атм.

КР-3 (2004). В сосуд емкостью 0,1 л поместили по 1 молю AB_3, AB и B. После установления равновесия: AB_3(тв) = AB(тв) + 2B(г) при T = 300 К ξ = –0,45. Определите: а) равновесный состав; б) K_c и K_p; в) $\Delta_r G_{300}$ и $\Delta_r G^0_{300}$.

РЕШЕНИЕ: а) По определению $\xi = (n_i - n_i^o)/y_i$, где n_i^o – начальные количества компонентов, n_i – равновесные количества компонентов, y_i – стехиометрические коэффициенты компонентов, если стехиометрическое уравнение записано как $\Sigma y_i Y_i = 0$. Это позволяет вычислить равновесные количества всех компонентов.
$\xi\,(AB_3) = (n(AB_3) - n^o(AB_3))/-1 = -0{,}45$; $n(AB_3) = 1{,}45$ моля;
$\xi\,(AB) = (n(AB) - n^o(AB))/1 = -0{,}45$; $n(AB) = 0{,}55$ моля;
$\xi\,(B) = (n(B) - n^o(B))/2 = -0{,}4$; $n(B) = 0{,}10$ моля.

б) Для вычисления значений K_c и K_p необходимо знать соответственно равновесные концентрации и парциальные давления компонентов в газовой фазе.
$[B] = 0{,}1/0{,}1 = 1$ моль/л; $K_c = [B]^2 = 1$;
$\overline{p}_B = 0{,}1/0{,}1 \cdot 0{,}082 \cdot 300 = 24{,}6$ атм; $K_p = \overline{p}^{\,2}_B = 605$.

в) $\Delta_r G^0_{300} = -RT\ln K_p = -8{,}31 \cdot 300 \cdot \ln 605 = -15969$ Дж;
$p^0_B = 1/0{,}1 \cdot 0{,}082 \cdot 300 = 246$ атм; $\Pi_p = (p^0_B)^2 = 60500$;
$\Delta_r G_{300} = RT \cdot \ln(\Pi_p/K_p) = 8{,}31 \cdot 300 \cdot \ln 100 = 11480{,}7$ Дж.

КР-2 (2003). Для реакции AB_2(тв) = A(тв) + $2B$(г) при температуре T известно $\Delta_r G^0_T = -RT\ln(0{,}25)$. Найдите:
а) давление в системе после установления равновесия, если в предварительно вакуумированный сосуд объемом 1 л поместили по 1 молю AB_2 и A; б) как влияет на равновесие уменьшение: 1) давления; 2) температуры? Ответ обосновать.

РЕШЕНИЕ: а) Из выражения $\Delta_r G^0_T = -RT\ln K_p$ и условия задачи следует, что $K_P = \overline{p}^{\,2}_B = 0{,}25$, т. е. равновесное давление B $\overline{p}_B = (0{,}25)^{1/2} = 0{,}5$ атм. Из уравнения Менделеева–Клапейрона $P_B = (n_B/V) \cdot 0{,}082 \cdot T$ можно оценить количество молей образовавшегося B(г) при $T = 298$ К ($n = 0{,}02$ моля) или при $T = 1000$ К ($n = 0{,}06$ моля), что позволяет сделать вывод, что при любой разумной температуре твердая фаза AB_2 полностью не расходуется и найденное равновесное давление может быть достигнуто.

б) Для ответа на этот вопрос можно использовать принцип Ле-Шателье.

1) Уменьшение давления смещает равновесие в сторону продуктов, так как в этом направлении происходит увеличение давления в системе.

2) Чтобы оценить влияние температуры на равновесие, необходимо определить знак $\Delta_r H^0_T$. Из условия задачи $\Delta_r G^0_T = -RT\ln(0{,}25)$ следует, что $\Delta_r G^0_T > 0$. Очевидно, что и $\Delta_r S^0_T > 0$. Поскольку $\Delta_r G^0_T = \Delta_r H^0_T - T\cdot\Delta_r S^0_T$, то $\Delta_r G^0_T$ может быть положительна только в случае, если $\Delta_r H^0_T > 0$. Для эндотермической реакции уменьшение температуры смещает равновесие в сторону реагентов.

КР-2 (2005). В 1 л 0,010 М раствора $Ni(NO_3)_2$ добавили 0,021 моля КОН. Выпал осадок $Ni(OH)_2$ ($K_L = 1{,}2\cdot10^{-16}$). Определите:

а) *pH* конечного раствора;

б) $[Ni^{2+}]$;

в) осмотическое давление раствора при 298 К.

РЕШЕНИЕ: а) $Ni(NO_3)_2 + 2\ KOH = Ni(OH)_2$(тв) $+ 2\ KNO_3$, или (так как $Ni(NO_3)_2$ и КОН – сильные электролиты):

$$Ni^{2+} + 2\ OH^- = Ni(OH)_2\text{(тв)}.$$

Учитывая стехиометрию взаимодействия, для осаждения 0,010 молей Ni^{2+} требуется 0,020 молей OH^-. В 1 л раствора остается избыток 0,001 моля КОН, который и определяет *pH* раствора:

$[OH^-] \approx 10^{-3}$моль/л, $pH = 11$.

б) Концентрация Ni^{2+} определяется величиной константы равновесия: $Ni(OH)_2$(тв) $= Ni^{2+} + 2\ OH^-$; $K_L = [Ni^{2+}][OH^-]^2$;

$[Ni^{2+}] = 1{,}2\cdot10^{-16}/(10^{-3})^2 = 1{,}2\cdot10^{-10}$ моль/л.

в) Чтобы найти $\boldsymbol{\pi}$, необходимо рассчитать концентрацию всех ионов в растворе:

$C_{общ.} = [K^+] + [NO_3^-] + [OH^-] = 0{,}021 + 0{,}020 + 0{,}001 = 0{,}042$ моль/л.

$\pi = C_{общ.}RT = 0{,}042\cdot0{,}082\cdot298 = 1{,}026$ атм.

КР-3 (2004). Гальванический элемент состоит из двух электродов: 1) Fe-пластина (m = 0,56 г), погруженная в 0,1 л 0,05 М раствора $FeSO_4$; 2) Zn-пластина (m = 0,98 г) в 0,1 л 0,01 М раствора $ZnSO_4$.

а) напишите полуреакции, протекающие на электродах;

б) рассчитайте ЭДС элемента;

в) определите $[Fe^{2+}]$, $[Zn^{2+}]$ и массу Fe- и Zn-пластин после достижения значения ЭДС = 0 .

T = 298 К; $E^0_{Fe2+/Fe}$ = –0,440 В; $E^0_{Zn2+/Zn}$ = –0,763 В; M(Fe) = = 56,0 г/моль; M(Zn) = 65,4 г/моль.

РЕШЕНИЕ: а) Сначала рассчитаем значения электродных потенциалов железного и цинкового электродов:

$E_{Fe2+/Fe} = E^0_{Fe2+/Fe} + (0,059/2)\ \lg[Fe^{2+}] = –0,440 + (0,059/2)\ \lg(5\cdot10^{-2}) =$
$= –0,478$ В.

$E_{Zn2+/Zn} = E^0_{Zn2+/Zn} + (0,059/2)\ \lg[Zn^{2+}] = –0,763 + (0,059/2)\cdot\lg\ (10^{-2}) =$
$= –0,822$ В.

Поскольку $E_{Fe2+/Fe}$ больше, чем $E_{Zn2+/Zn}$, железный электрод будет катодом, на котором идет восстановление:

$Fe^{2+} + 2e = Fe$.

Цинковый электрод будет анодом, на котором идет окисление:
$Zn – 2e = Zn^{2+}$.

б) В элементе будет протекать реакция:

$$Fe^{2+} + Zn = Fe + Zn^{2+}.$$

Значение ЭДС элемента ΔE = –0,478 – (–0,822) = 0,344 В. Необходимо помнить, что самопроизвольные реакции протекают в направлении уменьшения энергии Гиббса, т. е. $\Delta_r G < 0$ или $\Delta E > 0$, так как $\Delta_r G = – z\cdot F\cdot\Delta E$.

в) $\Delta E = 0$ характеризует состояние равновесия. Для определения равновесных концентраций нужно знать константу равновесия K_c, которую можно вычислить из электрохимических данных: при 298 К $\Delta E^0 = (0,059/2)\ \lg K_c$.

Стандартная ЭДС рассматриваемого элемента ΔE^0 = = –0, 440 + 0,763 = 0,323 В; и $K_c = 8,90\cdot10^{10}$.

Поскольку K_c велика, реакция будет идти вправо до тех пор, пока один из реагентов (Fe^{2+} или Zn), находящийся в недостатке, не израсходуется практически полностью. В 0,1 л 0,05 М $FeSO_4$ содержится 0,005 моля Fe^{2+}; количество металлического цинка равно 0,98 г/65,4 г·моль$^{-1}$ = 0,015 моля, следовательно, реакция будет идти до практически полного исчезновения Fe^{2+} в растворе. При этом растворится 0,005 моля цинка и конечные концентрации компонентов в растворе будут: $[Fe^{2+}] \approx 0$; $[Zn^{2+}] = 0{,}01 + 0{,}005/0{,}1 = 0{,}06$ моль/л. Массы металлических пластин будут следующие: m(Fe) = 0,56 г + + 0,005 моль·56 г/моль = 0,84 г; m(Zn) = 0,98 г – 0,005 моль·65,4 г/моль = = 0,65 г.

КР-3 (2003). Для обратимой элементарной реакции $A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} 2B$ известны константы скорости прямой (k_1 = 0,4 мин$^{-1}$) и обратной (k_{-1} = 1,0 л/моль·мин) реакций. Определите скорости прямой и обратной реакций в равновесии, если начальные концентрации компонентов: $C^0(A)$ = 0,1 моль/л, $C^0(B)$ = 0.

РЕШЕНИЕ: Для элементарных реакций отношение констант скорости прямой и обратной реакций позволяет вычислить константу равновесия $K_c = k_1/k_{-1} = 0{,}4$.

Обозначим концентрацию прореагировавшего A через x; тогда $[A] = 0{,}1 - x$; $[B] = 2x$. Подставив их в выражение $K_c = [B]^2/[A] = (2x)^2/(0{,}1 - x) = 0{,}4$, и, решая квадратное уравнение, находим $x = 0{,}062$ моль/л ; тогда $[B] = 0{,}124$; $[A] = 0{,}038$ моль/л.

Скорости реакций в прямом (v_+) и обратном (v_-) направлениях в равновесии равны друг другу.

$v_+ = k_1[A] = 0{,}4 \cdot 0{,}038 = 0{,}015$ моль/л·мин.

Для проверки можно определить и v_-:

$v_- = k_{-1}[B]^2 = 1{,}0 \cdot (0{,}124)^2 = 0{,}015$ моль/л·мин.

КР-4 (1999). Вещество A превращается в вещество B в две стадии:

1) $A \xrightarrow{k_1} P$ **2)** $P \xrightarrow{k_2} B$**, где *P* – очень реакционноспособное промежуточное соединение. Найдите энергию активации для первой стадии, если известно, что при одинаковой концентрации *A* скорость образования вещества *B* при 27 ^{0}C в два раза меньше, чем при 37 ^{0}C. (Концентрацию *P* считать квазистационарной.)**

РЕШЕНИЕ. Условие квазистационарности по *P* записывается для данного механизма реакции следующим образом:

$\frac{dC(P)}{dt} = k_1C(A) - k_2C(P) = 0$, откуда следует, что скорость образования вещества *B*: $v_B = k_2C(P)$ равна скорости первой стадии реакции:

$v_A = k_1C(A)$.

Так как $\frac{v_{310}}{v_{300}} = 2$, то $\frac{k_o \cdot e^{-Ea/310R} \cdot C(A)}{k_o \cdot e^{-Ea/300R} \cdot C(A)} = 2$. Решая это уравнение, находим E_a для первой стадии реакции:

$$E_a = \frac{\ln 2 \cdot 8{,}31 \cdot 310 \cdot 300}{10} = 53560 \text{ Дж/моль.}$$