

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**ФГАОУ ВО "Новосибирский национальный
исследовательский государственный университет"**

Факультет естественных наук

Физическая химия

(для биологов)

**Модульная программа лекционного курса, семинаров
и самостоятельной работы студентов**

Курс 1–й, I семестр

Учебно-методический комплекс

Новосибирск 2016

Учебно-методический комплекс предназначен для студентов I курса факультета естественных наук, направление подготовки 06.03.01 «Биология» (академический бакалавр). В состав пособия включены: программа и структура курса, система оценки знаний студента, модульные задания для самостоятельной работы, примеры вариантов контрольных и экзаменационных работ прошлых лет, методические указания к решению некоторых задач, рекомендованная литература для изучения дисциплины.

Составители:

А.И. Боронин, Д.В. Козлов, Г.А. Костин
А.И. Стадниченко, П.А. Колянко, Л.М. Ковтунова

Рецензенты: профессор А.П. Чупахин
доцент В.А. Рогов

© Новосибирский государственный
университет, 2016

Содержание

Введение.....	4
1. Цели и задачи курса.....	4
2. Место дисциплины в структуре образовательных программ.....	5
3. Компетенции, формируемые в результате освоения дисциплины..	6
4. Виды учебной работы и образовательные технологии, используемые при их реализации.....	7
5. Структура и содержание дисциплины	8
5.1. Структура курса.....	8
5.2. Программа лекционного курса.....	9
5.3. Рабочий учебный план (по неделям семестра).....	12
6. Система контроля и оценки знаний студента.....	13
6.1. Система контроля знаний студента.....	14
6.2. Получение оценки за курс.....	14
7. Модульные задания для самостоятельной работы студентов....	15
8. Примеры вариантов контрольных и экзаменационных работ....	27
8.1. Примеры контрольных работ.....	27
8.2. Примеры экзаменационных работ.....	40
9. Методические указания к решению задач.....	46
10. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины.....	59

Введение

Дисциплина «Физическая химия» относится к базовой части профессионального (специального) цикла ООП по направлению подготовки «06.03.01 биология» (квалификация (степень) бакалавр). Дисциплина реализуется на Факультете естественных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования "Новосибирский национальный исследовательский государственный университет" (НГУ) кафедрой общей химии.

Содержание дисциплины охватывает круг вопросов, связанных со строением химических соединений и общими закономерностями протекания химических процессов.

Дисциплина нацелена на формирование у выпускника профессиональных компетенций: ОПК-1, ОПК-2 и профессиональной компетенции ПК-1.

Преподавание дисциплины включает следующие формы организации учебного процесса: лекции, семинарские занятия, самостоятельная работа студента. Предусмотрен текущий (модульные задания), промежуточный (потоковые контрольные работы) и итоговый контроль (экзамен).

Общая трудоемкость дисциплины составляет 7 зачетных единиц. Всего 252 академических часа. Программой дисциплины предусмотрены 51 час лекционных и 85 часов семинарских занятий, 5 модульных заданий, 3 потоковых контрольных работы и экзамен, а также 100 часов самостоятельной работы студентов. Кроме того, 16 часов отводится на контроль успеваемости студентов – сдача модульных заданий, контрольные работы, и экзамен.

1. Цели и задачи курса

Основной целью изучения дисциплины является развитие у студентов химического мировоззрения и приобретения ими современных представлений о строении веществ и о химическом процессе на основе термодинамики и кинетики.

Для достижения этой цели выделяются задачи курса:

– получение студентами знаний о строении и состоянии веществ (атомное ядро, атом, молекула, вещество) и химическом процессе (стехиометрия, равновесие, кинетика);

– приобретение студентами умений и навыков рассмотрения любых химических процессов (прежде всего – наиболее распространенных и важных кислотно-основных и окислительно-восстановительных реакций) в рамках современных представлений о строении веществ, химической термодинамике и химической кинетике.

2. Место дисциплины в структуре образовательных программ

Дисциплина «Физическая химия» является частью профессионального (специального) цикла ООП, базовая часть (общепрофессиональные дисциплины), по направлению подготовки «06.03.01 биология», уровень подготовки – «бакалавр».

Дисциплина «Физическая химия» является первой из изучаемых в НГУ дисциплин химического цикла и изучается в первом же семестре первого курса, что отражает оригинальный подход к преподаванию всего химического цикла предметов (традиционно изложение химии в большинстве университетов в России и за границей начинается с курса неорганической химии, физическая химия изучается на втором – третьем годах обучения). Курс «Физическая химия» построен так, что его изучение не требует и не предусматривает каких-либо знаний или умений, выходящих за рамки стандартов по химии для средней школы. Дисциплина «Физическая химия» предназначена для ознакомления студентов с основами предмета. В курсе лекций даются основные представления об электронном строении атома, химической связи, строении и геометрии молекул, начальные представления о колебательной, электронной, ЭПР- и ЯМР-спектроскопии. Рассматриваются основы термодинамики и кинетики химических процессов.

Такое построение цикла химических дисциплин позволяет использовать основные закономерности строения веществ, представление о спектроскопии, химическом равновесии и химической кинетике в преподавании курсов неорганической, органической, аналитической химии как для химиков, так и для студентов нехимических специальностей, и не дублировать изложение этих вопросов. Знания и представления, полученные в результате изучения дисциплины «Физическая химия», составляют фундаментальную основу для преподавания следующих дисциплин данной ООП: «Биохимия», «Физиологическая химия», «Неорганическая химия», «Органическая химия», «Аналитическая химия», «Физиология», «Биока-

тализ» и др., и важны для прохождения студентами научно-исследовательской преддипломной практики и итоговой государственной аттестации.

3. Компетенции, формируемые в результате освоения дисциплины

По окончании изучения дисциплины «Физическая химия» студент должен обладать следующими компетенциями:

- **общекультурные компетенции:**
 - *способность решать стандартные задачи профессиональной деятельности на основе информационной и библиографической культуры с применением информационно-коммуникационных технологий и с учетом основных требований информационной безопасности (ОПК-1);*
 - *способность использовать экологическую грамотность и базовые знания в области физики, химии, наук о Земле и биологии в жизненных ситуациях; прогнозировать последствия своей профессиональной деятельности, нести ответственность за свои решения (ОПК-2).*
- **профессиональные компетенции:**
 - *способность эксплуатировать современную аппаратуру и оборудование для выполнения научно-исследовательских полевых и лабораторных биологических работ (ПК-1).*

По окончании изучения дисциплины студент должен:

– иметь представление о фундаменте современной химии (теории химической связи, основанной на квантовохимических закономерностях электронного строения атома; химическом равновесии, основанном на химической термодинамике; химической кинетике);

– знать основные понятия разделов курса («Строения и состояния вещества» и «Химический процесс»);

– уметь применять полученные знания при решении таких задач, как определение электронных конфигураций атомов, двухатомных молекул и ионов, структурных формул и геометрии молекул; расчеты из справочных данных термодинамических функций процессов и равновесного состава; вычисление pH и концентраций частиц в растворах кислот, оснований и солей из констант кислотности (основности) и произведений растворимости; нахождение величин ЭДС из справочных данных по электродным потенциалам; решение

задач по химической кинетике с использованием уравнений первого и второго порядка и др. – в соответствии с программой курса.

4. Виды учебной работы и образовательные технологии, используемые при их реализации

Общая трудоемкость дисциплины составляет 252 академических часа или 7 зачетных единиц. Учебный процесс складывается из лекций, семинаров и самостоятельной работы студента.

Курс *лекций* включает две части: строение и состояние вещества и термодинамику и кинетику химического процесса. Используется мультимедийная техника (программы «Записки», «Power Point») и демонстрационные опыты. Курс является оригинальным, рассчитан на усвоение вчерашними школьниками основополагающих, базовых понятий химии, поэтому базируется на оригинальном, но уже устоявшемся учебнике *Кнорре Д.Г., Крыловой Л.Ф., Музыкантова В.С.* Физическая химия. М.: Высш. шк., 1990.

На *семинарских занятиях* студенты учатся использовать методологию предмета для решения различных конкретных физико-химических задач: записывать уравнения радиоактивного распада и ядерных реакций, определять электронные конфигурации атомов, атомарных ионов и двухатомных молекул, описывать геометрию и определять дипольный момент многоатомных молекул, интерпретировать простейшие электронные, колебательные и ЯМР-спектры, рассчитывать энергии химических процессов исходя из данных по энергии химических связей, вычислять энтальпии, энтропии, энергии Гиббса и константы равновесия химических процессов из базовых данных по стандартным энтальпиям образования и энтропиям веществ, рассчитывать равновесный состав из начального и константы равновесия, решать задачи по химической кинетике, и др.

Для успешного усвоения курса предлагаются модульные задания, составляющие основу *самостоятельной работы студента*. Эти задания каждый студент выполняет самостоятельно, используя конспекты лекций, учебную литературу, необходимые данные для решения предложенных задач из справочников, электронных баз данных, и представляет результаты работы к конкретному сроку преподавателю. Кроме этого, самостоятельная работа студента предусматривает подготовку к семинарам, потоковым контрольным работам и экзамену.

5. Структура и содержание дисциплины

5.1. Структура курса

В соответствии с учебным планом изучение физической химии осуществляется в I семестре 1-го курса. Общая трудоемкость курса 252 часа или 7 зачетных единиц.

№ п/п	Раздел дисциплины	Виды учебной работы и трудоемкость, час					Текущий и промежуточ. контроль
		Лекции	Семинары	Самост. раб.	Контр. раб.	Экзамен	
1	Часть 1. Строение и состояния вещества						
1.1	Строение и состояние атома	4	8	5			М 1
1.2	Многоатомные частицы. Химическая связь	5	10	5			
1.3	Электрические и магнитные свойства молекул	1	3	4			
1.4	Состояние многоатомных частиц	1	4	6			
1.5	Нековалентные взаимодействия	2	2	4			
1.6	Строение и состояния макроскопических систем	3	6	5			
1.7	Физические методы исследования строения вещества	4	6	6			М 2
<i>Всего часть 1</i>		<i>20</i>	<i>39</i>	<i>35</i>	<i>2</i>		<i>КР 1</i>
2	Часть 2. Химический процесс						
2.1	Основные характеристики химического процесса	3	3	4			
2.2	Термодинамическое описание процесса	3	4	4			
2.3	Термодинамика фазовых переходов	3	4	4			
2.4	Термодинамика растворов	2	2	4			
2.5	Термодинамика химического процесса	6	10	8			М 3
2.6	Равновесия в растворах электролитов	9	15	10	2		М 4 КР 2
2.7	Кинетика химических реакций	5	8	4			М 5
<i>Всего часть 2</i>		<i>31</i>	<i>46</i>	<i>38</i>	<i>2</i>		<i>КР 3</i>
<i>Экзамен</i>				<i>34</i>		<i>3</i>	
<i>Всего по курсу</i>		<i>51</i>	<i>85</i>	<i>107</i>	<i>6</i>	<i>3</i>	<i>252</i>

5.2. Программа лекционного курса

Введение

Предмет и составные части физической химии, её взаимосвязь с другими разделами химии и другими науками.

Часть I. Строение и состояния вещества

Строение и состояние атома

Элементарные частицы, составляющие атом. Основные характеристики атомного ядра. Элемент. Изотоп. Дефект массы. Радиоактивный распад. Ядерные реакции.

Атом водорода и водородоподобная частицы. Волновая функция и состояние электрона в атоме. Понятия: вероятность, плотность вероятности, радиальная функция распределения. Атомные орбитали. Квантовые числа и их физический смысл. Графическое представление атомных орбиталей.

Многоэлектронные атомы. Принцип Паули. Правило Хунда. Электронные конфигурации атомов и Периодическая система элементов. Потенциал ионизации. Сродство к электрону. Возбужденные и ионизованные атомы. Гибридные атомные орбитали и их графическое представление.

Многоатомные частицы, химическая связь

Основные типы многоатомных частиц. Химическая связь в ионе H_2^+ . Молекулярные орбитали. Длина связи. Энергия связи. Двухатомные частицы: ионы и молекулы, состоящие из элементов I-II-го периодов. σ - и π -связи. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей. Правила заполнения молекулярных орбиталей электронами. Кратность (порядок) связи.

Двухэлектронные связи. Ковалентность атомов. Углы между связями в многоатомных молекулах. Геометрическое строение молекул с точки зрения гибридизации и метода отталкивания валентных электронных пар.

Многоцентровые молекулярные орбитали. Электронодефицитные частицы. Сопреженные кратные связи. Комплексные соединения.

Электрические и магнитные свойства молекул

Диполь. Дипольный момент связи. Электроотрицательность атомов. Факторы, влияющие на дипольный момент молекулы. Поляризуемость молекул. Поляризация вещества. Диэлектрическая постоянная. Магнитный момент частиц. Парамагнетизм и диамагнетизм.

Состояние многоатомных частиц

Типы движений и степени свободы частицы. Энергетические уровни поступательного, вращательного и колебательного движений частицы. Закон о равномерном распределении энергии по степеням свободы. Внутреннее вращение и конформация молекул.

Нековалентные взаимодействия

Ван-дер-ваальсовы взаимодействия. Ковалентные и ван-дер-ваальсовы радиусы атомов. Модели молекул. Водородная связь. Взаимодействие ионов.

Строение и состояния макроскопических систем

Газы. Жидкости. Твердые тела. Кристаллы. Растворы. Фаза. Гомогенные и гетерогенные системы. Параметры состояния. Уравнение состояния. Интенсивные и экстенсивные величины. Внутренняя энергия и энтальпия. Теплоемкость. Термодинамическая вероятность. Энтропия. Зависимости внутренней энергии и энтропии идеального газа от параметров состояния. Понятие о парциальных мольных величинах.

Физические методы исследования строения вещества

Электромагнитное излучение и вещество. Физическая сущность и информативность методов электронной спектроскопии, колебательной и вращательной спектроскопий, магнитной радиоспектроскопии, рентгеноструктурного анализа.

Часть II. Химический процесс

Основные характеристики химического процесса

Стехиометрическое уравнение химической реакции. Гомогенные и гетерогенные химические реакции. Скорость реакции. Химическое равновесие.

Термодинамическое описание процесса в макроскопической системе

Равновесные и неравновесные процессы. Первое начало термодинамики. Изменение внутренней энергии и энтальпии в макроскопическом процессе. Второе начало термодинамики. Изменение энтропии в макроскопическом процессе. Энергия Гельмгольца. Энергия Гиббса. Направление процесса и условия равновесия.

Термодинамика фазовых переходов в однокомпонентной системе
Правило фаз Гиббса. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса. P-T фазовые диаграммы воды и углекислого газа.

Термодинамика растворов

Идеальный, предельно разбавленный, реальный растворы. Химический потенциал компонента и его зависимость от состава раствора. Активность. Коэффициент активности. Законы Рауля и Генри. Осмотическое давление.

Термодинамика химического процесса

Тепловой эффект химической реакции. Закон Гесса. Стандартная энтальпия реакции. Стандартная энтропия реакции. Стандартная энергия Гиббса реакции. Изотерма химической реакции. Направление реакции и константа равновесия. Изобара химической реакции. Равновесный состав. Принцип Ле Шателье.

Равновесия в растворах электролитов

Кислотно-основное равновесие. Кислоты и основания. Сопряженная пара кислота–основание. Константа ионизации и константа основности. Ионное произведение воды. Концентрация ионов водорода (pH). Гидролиз солей слабых кислот и солей слабых оснований. Константа гидролиза. Буферные растворы. Уравнение Гендерсона. Свойства буферных растворов. Многоступенчатая диссоциация. Правила записи системы уравнений для определения концентрации всех частиц, присутствующих в растворе.

Равновесие между труднорастворимым соединением и его ионами в растворе. Произведение растворимости. Растворимость. Влияние pH на процессы растворения и осаждения труднорастворимых солей и гидроксидов.

Окислительно-восстановительное равновесие. Окислительно-восстановительные реакции. Сопряженная пара окислитель–восстановитель. Электрод. Электродный потенциал. Уравнение Нернста. Некоторые типы электродов. Гальванический элемент. ЭДС и направление окислительно-восстановительной реакции.

Кинетика химических реакций

Основные понятия химической кинетики. Механизм реакции. Элементарные (простые) и сложные реакции. Необратимые (односторонние) и обратимые реакции. Кинетическое уравнение. Поряд-

док реакции. Молекулярность элементарных стадий. Закон действующих масс. Константа скорости реакции. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и предэкспоненциальный множитель.

Формальная кинетика простых реакций. Кинетические уравнения в дифференциальной и интегральной формах для необратимых реакций первого, второго и третьего порядка. Кинетическое описание обратимой реакции первого порядка. Кинетика и равновесие.

Элементарный акт химической реакции. Потенциальная энергия реагирующих частиц. Координата реакции. Физический смысл энергии активации реакции. Переходное состояние. Основные положения теории активированного комплекса и теории столкновений.

Сложные реакции. Параллельные и последовательные реакции. Принцип независимости элементарных реакций. Составление кинетических уравнений для сложных реакций. Понятие о квазистационарном и квазиравновесном приближениях. Основные типы механизмов сложных реакций. Химическая индукция и сопряженные реакции. Катализ и каталитические реакции. Цепные реакции.

5.3. Рабочий учебный план (по неделям семестра)

№ нед.	Тема лекций	Тема семинаров	Пром. контроль
1	Строение и состояние атома	Атомное ядро. Радиоактивность. Атом водорода	
2	Двухатомные частицы. Химическая связь	Многоэлектронные атомы	М-1а
3	Многоатомные частицы. Электрические и магнитные свойства молекул	Двухатомные частицы	М-1б
4	Состояния многоатомных частиц. Нековалентные взаимодействия	Многоатомные частицы, геометрия молекул	М-1в
5	Строение и состояния макроскопических систем	Состояния многоатомных частиц	М-2
6	Физические методы исследования строения вещества	Физические методы исследования строения вещества	
7	Основные характеристики химического процесса	Энергетика химического процесса, энтальпия	КР-1
8	Термодинамическое описание процесса и фазовых переходов	Энтропия, энергия Гиббса	
9	Термодинамика растворов. Термодинамика химического процесса	Константа равновесия	М-3
10	Кислотно-основные равновесия, гидролиз	Изотерма и изобара химического процесса	
11	Равновесия между труднорастворимыми электролитами и их растворами	Кислоты, основания, гидролиз	М-4а
12	Окислительно-восстановительные процессы	Растворимость, ПР	КР-2

13	Электродные потенциалы, ЭДС, уравнение Нернста	Окислительно-восстановительные реакции	М-46
14	Кинетика химических реакций	Химическая кинетика	
15	Кинетика химических реакций-2	Химическая кинетика	М-5
16	Кинетика химических реакций-3	Обобщение материала	
17		Резерв, подготовка к экзамену	КР-3

КР – контрольные работы; М – модульные задания.

6. Система контроля и оценки знаний студента

Отличительной особенностью курса является применение в нем **модульно-рейтинговой системы ИКИ (индивидуальный кумулятивный индекс)**. Эта система предусматривает прохождение контрольных точек (контрольные работы, домашние и модульные задания) и составлена таким образом, что контроль охватывает все разделы курса.

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

I часть – строение и состояния вещества

Модуль 1. Частицы.

1.1 Атомное ядро.

1.2 Атом.

1.3 Молекула.

Модуль 2. Взаимодействия частиц.

II часть – химический процесс

Модуль 3. Общая теория химического равновесия.

Модуль 4. Равновесия в растворах.

Модуль 5. Кинетика и химический процесс.

Задание каждого модуля выполняется студентом самостоятельно с использованием лекций и учебных пособий и оформляется в письменном виде. Задание должно быть сдано студентом в строго определённые сроки в соответствии с учебным календарным планом.

Целью такой самостоятельной работы студента является подготовка к семинарским занятиям по соответствующим темам.

6.1. Система контроля знаний студента

Для контроля знаний студента предусмотрены *текущий* и *промежуточный контроль*.

Текущий контроль (ТК) осуществляется преподавателем и включает проверку самостоятельного выполнения студентом *модульных заданий*. Общая сумма баллов за работу над модулями – 1 000. Текущий контроль также может включать оценку работы студента на семинаре, выполнение им домашних заданий и проверочных работ на семинаре.

Промежуточный контроль (ПК) состоит из трех потоковых контрольных работ (КР), включающих в основном решение задач. Сроки написания контрольных работ отражены в рабочем учебном плане. Общая сумма баллов за контрольные работы – 2 000.

Контрольные работы включают следующие разделы курса.

КР-1: все разделы I части курса – строение и состояния вещества (модули 1, 2; § 1–5 сборника задач).

КР-2: некоторые разделы II части курса – химический процесс (общая теория химического равновесия; кислотно-основное и гетерогенное равновесия; модули 3, 4; § 6–8 сборника задач).

КР-3: все разделы II части курса – химический процесс (модули 3, 4, 5; § 6–10 сборника задач).

6.2. Получение оценки за курс

Таким образом, в конце семестра каждый студент получает две суммы баллов, которые определяют его оценку в семестре и исходную позицию перед экзаменом:

Сумма баллов за ТК (из 1 000)	Сумма баллов за ПК (из 2 000)	Оценка
1 000–800	2 000–1 600	Отл.
799–700	1 599–1 400	Хор.
699–500	1 399–1050	Удовл.

Так, оценка «отл.» ставится при одновременном получении не менее 800 баллов по итогам текущего и 1 600 баллов промежуточного контроля, оценка «хор.» – не менее 700 и 1 400 баллов.

Если студент не набрал в семестре баллов, достаточных для получения положительной оценки, или желает повысить полученную за семестр оценку, он сдает экзамен, проводящийся письменно, включающий задачи и вопросы по всем темам дисциплины, оценивающийся в 1 500 баллов.

Итоговая оценка складывается из суммы баллов по промежуточному контролю и за экзамен:

Сумма баллов за контрольные работы + экзамен	Оценка
3500–2650	Отл.
2649–2350	Хор.
2349–1800	Удовл.

При высоких баллах за экзаменационную работу по решению экзаменационного жюри, в качестве исключения, может быть поставлена положительная оценка только за экзамен, без учета ИКИ студента по итогам семестра.

Сумма баллов по текущему контролю – необходимое условие только для получения досрочной оценки, и не учитывается при выставлении итоговой оценки.

7. Модульные задания для самостоятельной работы студентов

Модуль 1. Частицы (200 баллов)

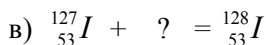
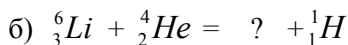
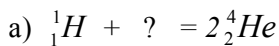
1.1. Атомное ядро

Основные понятия

Нуклоны (протон, нейтрон), электрон, позитрон (их масса, заряд, спин). Моль. Атомная единица массы. Ядерные силы (взаимодействия). Атомное ядро. Атомный номер. Элемент. Изотоп. Массовое число. Атомная масса. Дефект массы. Радиоактивный распад (α - , β - и β^+ -типа, электронный захват). Период полураспада.

Вопросы и задачи

1. Из каких частиц состоит *атомное ядро*?
2. Какие *силы* удерживают ядро от распада? Что такое *дефект массы*? Как рассчитывается *энергия связи* ядра?
3. Дайте определения *изотопам, изобарам, изотонам*. Характеризует ли *массовое число* заряд и массу ядра? Что означает запись ${}^18_9F_2^+$?
4. Заполните недостающие места в уравнениях ядерных реакций:



1.2. Атом

Основные понятия

Волновая функция. Вероятность и плотность вероятности обнаружения электрона в заданной области пространства. Атомная орбиталь (АО). Квантовые числа. Энергетический уровень электрона в одноэлектронной и многоэлектронной частице. Принцип Паули. Первое правило Хунда. Основное и возбужденные состояния. Электронная конфигурация элемента. Правило Клечковского. Периодическая система элементов (ПС): группа, период, ряд, семейство. Электронный слой. Внутренние и валентные электроны. Спаренные и неспаренные электроны. Ковалентность атомов. Орбитальный радиус атома. Потенциал (энергия) ионизации. Сродство к электрону. Электроотрицательность.

Вопросы и задачи

1. Дайте определение *атома* и *элемента*.
2. Укажите по порядку величины *размер, плотность и массу* (в кг) атома углерода и его ядра. Как соотносится *объём ядра и его масса с объёмом и массой атома*?
3. Как связана *вероятность нахождения электрона* в некоторой области пространства вокруг ядра с его *волновой функцией* Ψ ? На каком расстоянии от ядра эта вероятность в атоме Н (основное состояние) наибольшая? Что такое *атомная орбиталь*?
4. Какие *квантовые числа* вы знаете? Какие характеристики волновых функций они определяют? Для атома железа в основном состоянии определите сколько электронов характеризуются квантовыми числами: а) $n = 2$; б) $l = 0$; в) $n = 3, l = 2$; г) $n=2, l = 1, m=1$; д) $m_s = +1/2$.
5. Сформулируйте *принцип Паули* и *правило Хунда*. К каким состояниям (основным или возбужденным) они применимы?

6. Что такое электронная конфигурация **ЭК** атома? Дайте определение ЭК. Чем отличается понятие **ЭК** от *энергетической диаграммы* атома? Напишите **ЭК** атома Se с ковалентностью 0, 2, 4, 6. Напишите краткую **ЭК** для основного состояния атомов и ионов: As, Mn^{2+} , Hf, Hf^{3+} , Pr.

7. Дайте определение *потенциала ионизации (I)* и *сродства к электрону (A) атома*. Расставьте в ряд по возрастанию **I** а) B, Li, N, Ne, O. б) Ca, Mg, Ba, Sr.

8. Что такое *межэлектронное отталкивание* в атоме? Используя справочные данные, определите $E_{\text{меж/эл}}$ в ионе Li^+ и атоме Ne. Объясните разницу $E_{\text{меж/эл}}$ в этих частицах.

1.3. Молекула

Основные понятия

Химическая связь. Обменный и донорно-акцепторный механизм образования связи. Ковалентная (полярная, неполярная) и ионная связи. Энергия и длина химической связи. Связывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали (МО), σ - и π -связи. Энергетические диаграммы МО двухатомных частиц. Кратность (порядок) связи. Структурные формулы многоатомных частиц. Связывающие и неподеленные электронные пары. Центральные и терминальные (концевые) атомы, валентные углы. Геометрическое строение молекул с точки зрения гибридизации АО и метода отталкивания валентных электронных пар (правила Гиллеспи, дополнение Нейхольма). Стерическое число. Координационное число. Сопряжение. Дипольный момент. Степень окисления.

Вопросы и задачи

1. Определите понятие *молекулярной орбитали (МО)*. Что такое связывающая и разрыхляющая МО? На примере молекулярного иона H_2^+ изобразите области, соответствующие связывающей и разрыхляющей МО.

2. Для частиц O_2 , O_2^+ , O_2^- построить диаграммы МО. Напишите **ЭК** частиц. Определить кратность связи, сопоставить энергию связи и длину связи этих частиц.

3. Дайте определение σ - и π -связям? Чем они отличаются? Приведите примеры многоатомных молекул, содержащих:

- а) только σ -связи;
- б) и σ -, и π -связи;
- в) имеющих сопряженные связи.

4. Сформулируйте правила Гиллеспи и дополнение Найхольма. Для частиц MgF_2 , SiF_2 , SF_2 , XeF_2 , SiF_4 , SF_4 , XeF_4 приведите **структурные формулы**, определите **ковалентность** и **стерическое число** центральных атомов, **геометрическую форму** молекул (ионов). Объясните применение дополнения Найхольма для XeF_2 , SF_4 , XeF_4 .

5. Используя представления о **гибридизации АО**, предложите описание геометрической формы следующих молекул:

а) CH_4 , C_2H_4 , C_3H_4 (пропин, $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$). Сравните длину связи С-С в последних двух молекулах.

б) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$; $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{NH}_2$. Укажите гибридизацию атомов С и N. Сравните длину связи С-N в этих молекулах.

6. От каких главных факторов зависит **распределение электрического заряда в молекуле**? Привести примеры действия каждого фактора. Какие из приведенных молекул в задаче 4 имеют **дипольный момент**? (Ответ обосновать направлениями дипольных моментов связей)

7. Какие механизмы образования **ковалентной связи** существуют? В чем их особенность? Приведите конкретные примеры.

8. Дайте определение **комплексного соединения (КС)**, **центрального атома (ЦА)**, **лиганда**, **координационного числа (КЧ)**.

Модуль 2. Взаимодействия частиц (200 баллов)

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, атомов и молекул (ори-

ентационное, 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. Термодинамическая вероятность. Энтропия.

Физические методы исследования строения вещества. Взаимодействие электромагнитного излучения с веществом. Энергия, частота, длина волны и волновое число электромагнитного излучения. Спектры поглощения и испускания атомов и молекул. Электронная и колебательная спектроскопия. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Энергетические уровни молекулы: электронные, колебательные, вращательные.

Вопросы и задачи

1. Что такое *поляризуемость* частицы? Сравните поляризуемость а) σ -связей и π -связей;

б) в ряду HF, HCl, HBr, HI.

2. В чем отличие *диамагнитных* и *парамагнитных частиц*? Приведите примеры обоих типов частиц:

а) среди атомов;

б) среди двухатомных молекул;

в) объясните, почему диамагнитен молекулярный азот. Как перевести его в парамагнитное состояние?

3. Какие *виды движения* может совершать:

а) молекула как целое; б) атомы в молекуле?

4. Определите число поступательных, вращательных и колебательных *степеней свободы* для частиц: C, CO, CO₂, CH₂O, CH₄, C₂H₄, CH₃OH.

5. Перечислите типы *нековалентных взаимодействий*. Какие виды *Ван-дер-Ваальсовых* взаимодействий существуют? В чём заключается их основное различие? Каков механизм образования *водородной связи*? Расположите в порядке возрастания энергии ковалентную связь и все типы нековалентных взаимодействий.

6. Объясните характер изменения температур плавления и кипения в рядах:

а) CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 ;

б) H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te .

7. Какие **агрегатные состояния** вещества Вы знаете? Чем они отличаются? Почему отличаются агрегатные состояния галогенов (Cl_2 , Br_2 , I_2) при обычных условиях?

8. Что такое **раствор**? Могут ли образовать раствор два газообразных вещества? Два жидких? Два твердых? Твердое и жидкое? Приведите примеры.

9. Напишите **уравнение состояния идеального газа**. Как связаны универсальная газовая постоянная R и число Авогадро N_A ? Какова размерность R для значений 8,31 и 0,082?

10. Что такое **внутренняя энергия**? Сравните (качественно) внутренние энергии следующих систем:

а) 1 моль атомарного водорода при 20 и 200 K;

б) 1 моль атомарного водорода в основном и первом возбужденном состояниях;

в) 10 г Fe в состоянии покоя и при движении со скоростью 760 м / с при одинаковой температуре;

г) 2 молей атомарного азота и 1 моля молекулярного азота при 0K.

11. Дайте определение **термодинамической вероятности** макроскопического состояния. Как связана **энтропия системы** с термодинамической вероятностью макроскопического состояния? В каких единицах измеряется энтропия? Сравните **качественно** величину энтропии систем, состоящих из одного моля: $\text{H}_2\text{O}_{(\text{тв.})}$, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж.})}$, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г.})}$.

12. Каков порядок величин **энергий** при возбуждении в молекулах электронных переходов ($\Delta E_{\text{эл.}}$), колебательных переходов ($\Delta E_{\text{кол.}}$), вращательных переходов ($\Delta E_{\text{вр.}}$)? Каким **диапазоном длин волн электромагнитного излучения** они соответствуют?

13. Что такое *спектр поглощения* молекулы? Как связана *энергия кванта* с *длиной волны*, *частотой*, *волновым числом* электромагнитного излучения? Для фотона с длиной волны 514 нм рассчитать его энергию, частоту и волновое число.

14. Переходы между какими состояниями лежат в основе:

- а) *электронной* спектроскопии;
- б) *колебательной* спектроскопии;
- в) *ЯМР*-спектроскопии;
- г) *ЭПР*-спектроскопии?

Модуль 3. Общая теория химического равновесия (200 баллов)

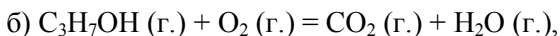
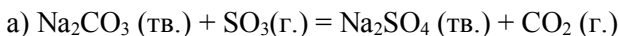
Основные понятия

Термодинамическое описание химического процесса. Термодинамические системы: изолированные, закрытые, открытые. Первое и второе начала термодинамики. Самопроизвольный процесс. Гомогенные и гетерогенные химические реакции. Стехиометрическое уравнение. Химическая переменная. Тепловой эффект реакции, закон Гесса, экзо- и эндотермические процессы. Стандартные условия. Стандартные состояния. Стандартные функции образования (ΔH_f° , ΔG_f°). Стандартные энтальпия, энтропия и энергия Гиббса реакции ($\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$, $\Delta_r G^\circ$). Химическое равновесие. Принцип Ле Шателье. Константа равновесия. Произведение реакции. Уравнения изотермы и изобары химической реакции.

Термодинамические свойства идеальных растворов. Компонент, химический потенциал компонента. Правило фаз Гиббса. Фазовые диаграммы однокомпонентных систем. Фазовые равновесия растворов. Законы Рауля и Генри. Понижение точки замерзания и повышение точки кипения растворов. Осмотическое давление.

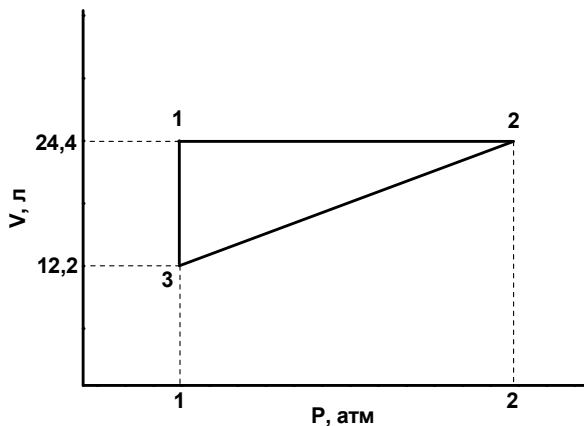
Вопросы и задачи

1. Расставить стехиометрические коэффициенты и вычислить предельное значение *химической переменной* для следующих реакций:



если в исходной смеси содержалось по 1 моль каждого из реагентов. Укажите, какая из этих реакций является *гомогенной*, а какая – *гетерогенной*. Как изменится предельное значение химической переменной, если все стехиометрические коэффициенты поделить на 2?

2. Сформулируйте *первое начало термодинамики*. Один моль двухатомного идеального газа проведен через обратимый цикл, показанный на рисунке.



Заполните пустые места в таблицах, приведенных ниже:

Точка	P, атм	V, л	T, К
1	1	12,2	298
2	2	24,4	-
3	1	24,4	-

Стадия	ΔU	ΔH	ΔS	W	Q
1→2	-	-	-	-	-
2→3	-	-	-	-	-
3→1	-	-	-	-	-
Полный цикл	-	-	-	-	-
1→2→3→1					

Какие из рассчитанных в таблице величин (ΔU , ΔH , ΔS , W и Q) являются *функциями состояния*?

3. Докажите, что *закон Гесса* является следствием 1-го начала термодинамики. Полагая теплоты сгорания н-бутана и изобутана до $\text{CO}_{2(\text{г.})}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж.})}$ при температуре 298 К равными -2877,13 и -2868,76 кДж/моль, рассчитать *тепловой эффект* ($\Delta_r H^\circ_{298}$) реакции изомеризации н-бутана в изобутан.

4. Сформулируйте *второе начало термодинамики*. Для реакции: $A_{(\text{тв.})} = A_{(\text{г.})}$ при нормальной температуре сублимации $T = 360$ К определена $\Delta_r H^\circ_{360} = 46,08$ кДж/моль. Рассчитать:

а) $\Delta_r S^\circ_{260}$;

б) величину $\Delta_r H^\circ_{260}$;

При расчете принять, что теплоёмкости $A_{(\text{тв.})}$ и $A_{(\text{г.})}$ не зависят от температуры и равны: $C^\circ_{p,298}(A_{(\text{тв.})}) = 30$ Дж/(моль·К) и $C^\circ_{p,298}(A_{(\text{г.})}) = 40$ Дж/(моль·К).

5. Что такое *самопроизвольный процесс*? Каковы условия равновесия для *изобарно-изотермического* процесса? Для реакции а) из п. 1 напишите выражения для *произведения реакции* (Π) и *констант равновесия* (K_p и K_c). Как называется *состояние*, при котором $\Pi = K$?

6. Для реакции $A_{(\text{тв.})} = A_{(\text{г.})}$ из п. 4:

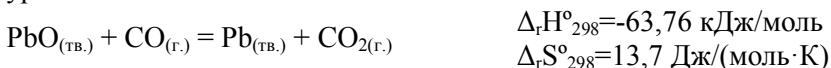
а) напишите *уравнение изотермы химической реакции*;

б) рассчитайте равновесный состав (давление паров $A_{(\text{г.})}$ и количество $A_{(\text{тв.})}$) при 298 К, если в предварительно вакуумированный сосуд ($V = 10$ л) поместили 0,1 моль $A_{(\text{тв.})}$.

7. Оцените $K_{p,298}$ для реакции изомеризации н-бутана в изобутан используя данные из п. 3.

8. Сформулируйте *принцип Ле Шателье*. На примере экзотермической реакции $\text{N}_{2(\text{г.})} + 3\text{H}_{2(\text{г.})} = 2\text{NH}_{3(\text{г.})}$ объясните, как изменится *положение равновесия*: а) с увеличением температуры, б) с увеличением общего давления равновесной смеси?

9. Восстановление PbO монооксидом углерода протекает по уравнению



а) Оценить температуру, при которой эта реакция будет протекать самопроизвольно при стандартных давлениях.

б) Возможно ли протекание этой реакции при стандартных состояниях компонентов?

в) Как изменится **константа равновесия** для этой реакции с увеличением температуры (использовать уравнение **изобары химической реакции**), с увеличением общего давления?

г) как изменится константа равновесия, если стехиометрические коэффициенты умножить на 2?

10. Изобразите схематично **фазовую диаграмму однокомпонентной системы** на примере углекислого газа (CO_2). Дать определение понятиям **фазы, компонента, термодинамической степени свободы** системы. На фазовой диаграмме обозначьте области существования газа, жидкости, твердого состояния, **тройную точку** и **критическую точку**.

Модуль 4. Равновесие в растворах (200 баллов)

Основные понятия

Кислотно-основные равновесия. Кислота и основание по Аррениусу и Брэнстеду. Электролиты: сильные и слабые. Константа ионизации (кислотности и основности). Степень диссоциации (α). Ионное произведение воды K_w и водородный показатель pH . Гидролиз солей. Буферный раствор.

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

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

Вопросы и задачи

1. Дайте определение **кислоты** и **основания** по Аррениусу и Брэнстеду. Для водных растворов уксусной кислоты и аммиака напишите 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 **константы 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 0,02 М водного раствора кислоты HA определите ***pH*** и **степень диссоциации** кислоты α , если $K_a = 0,01$. Как изменяется α :

- а) при уменьшении начальной концентрации кислоты в 10 раз;
- б) при увеличении температуры.

4. Какой объем 0,1 М КОН необходимо прилить к 1,5 л 0,1 М раствора уксусной кислоты ($K_a = 1,7 \cdot 10^{-5}$) для получения раствора с $pH = 5$.

5. Приведите (в ионной форме) пример процесса гидролиза. С какой величиной совпадает константа гидролиза иона S^{2-} - первой или второй константой основности K_{b1} и K_{b2} ?

6. Не используя вычислений, расположите в порядке возрастания ***pH*** растворы одинаковой молярной концентрации:

HI , KI , KCN , CH_3COOK , NH_4I .

Объясните полученный результат.

7. Что такое **буферный раствор**? Каковы свойства буферных растворов? Рассчитайте ***pH*** растворов, приготовленных при смешивании одинаковых объемов:

- а) 0,06 М CH_3COOH и 0,02 М $NaOH$
- б) 0,01 М CH_3COOH и 0,01 М CH_3COONa
- в) 0,01 М HCl и 0,01 М $NaCl$

Какие из полученных растворов являются буферными?

8. Дайте определение понятиям **растворимость** и **произведение растворимости**. Найдите растворимость PbI_2 ($K_L = 1,1 \cdot 10^{-9}$) и концентрацию ионов Pb^{2+} в:

а) насыщенном водном растворе PbI_2

б) 0,1 М растворе кислоты Hl

в) 10^{-5} М растворе $Pb(NO_3)_2$

9. Произведение растворимости $K_L(AgBrO_3)$ равно $5,5 \cdot 10^{-5}$. Будет ли выпадать осадок $AgBrO_3$ при смешивании равных объемов растворов:

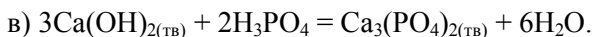
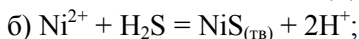
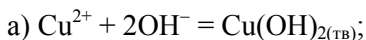
а) 0,1 М $AgNO_3$ и 0,1 М $NaBrO_3$

б) 0,1 М $AgNO_3$ и 10^{-3} М $NaBrO_3$

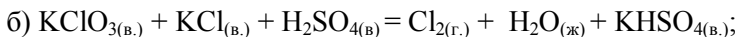
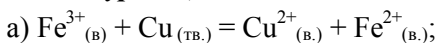
в) 0,1 М $AgNO_3$ и 10^{-5} М $NaBrO_3$?

Рассчитайте концентрацию серебра в каждом из конечных растворов.

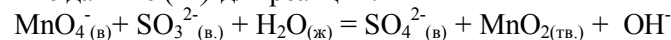
10. Используя справочные значения K_a , K_b и K_L , оцените константы равновесия реакций:



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



12. Что такое **электрод**? Дайте определение **стандартного электродного потенциала E°** . Какова его размерность? Используя справочные данные (E°) для реакции:



рассчитайте электродный потенциал каждой из полуреакций, если $C(MnO_4^-) = C(SO_3^{2-}) = 0,1$ М, $C(SO_4^{2-}) = 0,01$ М, $pH = 7$.

13. Как связана **ЭДС** окислительно-восстановительного процесса с энергией Гиббса реакции?

Используя E° полуреакций, рассчитайте стандартную ЭДС (ΔE°), стандартную энергию Гиббса реакции ($\Delta_r G^\circ$) и константу равновесия K реакции: $\text{Co}_{(\text{тв.})} + \text{Ni}^{2+}_{(\text{в.})} = \text{Co}^{2+}_{(\text{в.})} + \text{Ni}_{(\text{тв.})}$ ($T = 298 \text{ K}$).

Определите величину ΔE при:

а) $C(\text{Co}^{2+}) = 0,01$ моль / л, $C(\text{Ni}^{2+}) = 0,01$ моль / л.

б) $C(\text{Co}^{2+}) = 0,1$ моль / л, $C(\text{Ni}^{2+}) = 0,001$ моль / л.

14. Два водородных электрода погружены соответственно в 1 л 0,1 М раствора HCl и 1 л 0,1 М раствора HA ($K_a = 10^{-5}$) и соединены в **концентрационный гальванический элемент**. Определите ЭДС элемента. Как изменится ЭДС элемента, если:

а) разбавить раствор HCl в 10 раз;

б) добавить по 0,1 моль $\text{NaOH}_{(\text{тв.})}$ к каждому из растворов.

Модуль 5. Кинетика химических реакций (200 баллов)

Основные понятия

Скорость химической реакции и скорость по компоненту. Порядок реакции и порядок по компоненту. Константа скорости реакции. Кинетическое уравнение. Уравнение кинетической кривой. Механизм химической реакции. Элементарные реакции. Молекулярность реакции. Температурная зависимость константы скорости. Уравнение Аррениуса. Энергия активации. Предэкспоненциальный множитель. Активированный комплекс. Катализ. Индукция. Цепные реакции.

Вопросы и задачи

1. Дайте определение **скорости химической реакции, скорости по компоненту** и **константы скорости**. Укажите их размерности.

2. Для элементарной реакции $A \xrightarrow{k} B$ в начальный момент времени концентрации $C_0(A) = C_0(B) = 1$. Для этой реакции:

- напишите **кинетические уравнения** $C(A)$ и $C(B)$;
- изобразите **кинетические кривые** для A и B ;
- каким образом из этих кривых можно вычислить **скорость реакции** в произвольный момент времени t ?

3. Рассчитайте константу скорости **необратимой мономолекулярной реакции**, используя приведенные ниже экспериментальные данные:

Время, мин	0	1	2,2	3,5	6
Концентрация реагента, моль/литр	0,5	0,41	0,3	0,22	0,12

Определите **время полупревращения** реагента в реакции?

4. Образование $NOCl$ происходит при взаимодействии NO и Cl_2 . В серии опытов были получены следующие значения начальной скорости образования $NOCl$:

№ опыта	1	2	3	4	5
$[NO]_0 \cdot 10^3, M$	4,3	8,0	12,8	12,8	12,8
$[Cl_2]_0 \cdot 10^3, M$	8,0	8,0	8,0	26,7	16,0
Начальная скорость $W_0 \cdot 10^6, M \cdot c^{-1}$	3,8	13,5	35,0	115	70,0

- определите **порядок реакции по каждому компоненту** и суммарный **порядок реакции**, полагая, что она протекает в одну стадию;

- рассчитайте **константу скорости** реакции.

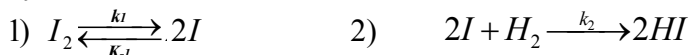
5. Сравните понятия **молекулярность** и **порядок реакции**. Для реакции $A + B \rightarrow C$ известно, что:

а) эта реакция является элементарной;

б) эта реакция является сложной, порядок по компоненту A равен 1, а по B равен 0,5.

Определите порядок реакции и напишите кинетическое уравнение для а) и б).

6. Для реакции получения иодоводорода $H_2 + I_2 = 2HI$ предложен следующий механизм:



Используя квазиравновесное приближение, выведите уравнение для скорости образования HI и покажите, что данная реакция имеет второй порядок.

7. Как зависит константа скорости реакции от температуры? Что такое **координата реакции** и **энергия активации**? Изобразите гра-

фически зависимость энергии системы $A + B \leftrightarrow C + D$ от *координаты реакции* для *эндо-* и *экзотермической реакции*. Укажите на этой зависимости энергию активации прямой реакции, обратной реакции и тепловой эффект реакции. Какова связь между этими величинами?

8. Для реакции первого порядка $N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + 1/2 O_2$ константа скорости при разных температурах имеет следующие значения:

T, К	273	298	308	318	328	338
$k \cdot 10^5, c^{-1}$	0,0787	3,46	13,5	49,8	150	487

Найдите *энергию активации* и *предэкспоненциальный множитель*.

9. Привести примеры следующих химических реакций: 1) *цепные*; 2) с участием *катализатора*; 3) с участием *индуктора*. Что изменяет катализатор – константу скорости или константу равновесия?

8. Примеры контрольных и экзаменационных работ

8.1. Примеры контрольных работ

Контрольная работа 1, 2008–2009 учебный год

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

2. Молекула AlN является парамагнитной частицей. Изобразить энергетическую диаграмму МО для AlN и AlN^+ . Какая из этих частиц имеет наибольшую энергию диссоциации? Потенциалы ионизации $I(\text{Al}) = 6,0$ эВ; $I(\text{N}) = 14,5$ эВ.

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

4. В реакции $\text{H}^+ + \text{NO} = \text{NO}^+ + \text{H}$ выделилось 4,3 эВ энергии. Рассчитать потенциал ионизации NO и построить энергетическую диаграмму системы.

5. Систему, содержащую 1 моль He при давлении 1 атм и температуре 300 К, изобарно нагрели до 600 К и затем изотермически уменьшили объем в два раза. Определить:

- во сколько раз изменилось число микросостояний системы;
- изменение внутренней энергии системы.

6. Ароматическое соединение $\text{C}_n\text{H}_m\text{F}_2$ с молярной массой 142 г / моль дает в ПМР-спектре два сигнала. Известно, что это соединение не обладает дипольным моментом. Изобразить структурную формулу соединения и найти соотношение интенсивностей сигналов в ПМР-спектре.

Контрольная работа 1, 2009–2010 учебный год

1. Анион ЭO_4^{3-} (где O – атом кислорода) содержит 68 электронов:

- Определить Э и число протонов в анионе;

б) Написать электронную конфигурацию Э^{3+} .

2. а) Построить диаграммы МО для частиц B_2 и BN . Какие из них диамагнитны?

б) Определить кратность связи.

в) Показать, как изменятся энергии диссоциации и длины связей в этих частицах после удаления одного электрона.

3. Исходя из значений ковалентности атома Se в основном и возбуждённых состояниях предложить эмпирические формулы всех возможных соединений SeF_x . Используя правила Гиллеспи – Найхольма, определить геометрию всех предложенных молекул и обосновать её. Какие из них имеют дипольный момент?

4. Для реакции $\text{H}^+ + \text{H}^- = \text{H}_2$ определена $\Delta E_{\text{реакц.}} = -17,35$ эВ.

Рассчитать сродство к электрону атома водорода, если известно, что полная энергия молекулы H_2 $E_{\text{полн.}}(\text{H}_2) = -31,68$ эВ. Расчёт проиллюстрировать энергетической диаграммой.

5. Число микросостояний, приходящихся на одну молекулу многоатомного идеального газа, возросло в 8 раз при увеличении температуры от 300 до 600 K в изохорных условиях. Рассчитать изохорную молярную теплоёмкость газа c_v . Является ли молекула газа линейной? Вкладом колебательной составляющей теплоёмкости пренебречь.

6. Ароматическое соединение состава $\text{C}_{14}\text{H}_{16}$ имеет в ПМР спектре два сигнала с соотношением интенсивностей 3 : 1. Известно, что дипольный момент соединения равен нулю. Какова структурная формула этого соединения?

7(дополнительная задача). Изотопы ${}^8\text{B}$ и ${}^8\text{Li}$ подвержены радиоактивному распаду с образованием одного и того же изотопа ${}^8\text{Be}$.

а) Написать обе реакции и указать тип распада.

б) Какая реакция более выгодна с энергетической точки зрения? Ответ обосновать.

Принять массы изотопов ${}^8\text{B}$ и ${}^8\text{Li}$ равными 8,02359 и 8,02249 а. е. м. соответственно.

Контрольная работа 1, 2010–2011 учебный год

1. Написать электронные конфигурации:

а) атомов S, As и иона Rh^{3+} в основном состоянии;

б) атомов S и As, соответствующие их максимальной ковалентности.

2. Определить кратность связи частицы CN^+ . Изобразить диаграмму МО, полагая, что частица CN^+ парамагнитна.

3. Предложить пространственное строение $XeOF_4$. Ответ обосновать.

4. а) Рассчитать энергию реакции $2O_2 = O_2^+ + O_2^-$;

б) Изобразить энергетическую диаграмму системы;

в) Выделяется или поглощается энергия в этом процессе?

Из приведённых справочных данных выбрать необходимые:

$D(O_2) = 494$; $D(O_2^+) = 643$; $D(O_2^-) = 394$; $I(O_2) = 1165$; $E(O_2) = -42$;
 $I_1(O) = 1314$; $E(O) = -142$ (D – энергия диссоциации на атомы; I – энергия (потенциал) ионизации; E – сродство к электрону. Все энергии даны в кДж / моль).

5. При облучении иона Cl^- фотонами с длиной волны $\lambda = 350$ нм образуется атом Cl в основном состоянии и электрон. Рассчитать сродство к электрону атома Cl, считая кинетическую энергию образовавшегося электрона равной нулю.

6. ПМР-спектр соединения состава C_3H_3F содержит один сигнал.

а) Изобразить структурную формулу.

б) определить пространственное строение.

в) оценить дипольный момент молекулы C_3H_3F , если дипольные моменты связей равны: $p(C-H) = 0,3 D$ и $p(C-F) = 1,4 D$, а электроотрицательности атомов равны: $\chi(C) = 2,5$; $\chi(H) = 2,1$; $\chi(F) = 4,0$.

7. При изохорном нагревании 0,1 моля одноатомного идеального газа от начальной температуры $T_1 = 300 K$ до некоторой температуры T_x число микросостояний каждого атома увеличилось в 2 раза. Рассчитать изменение внутренней энергии ΔU и энтальпии ΔH для этого процесса.

Контрольная работа 1, 2011–2012 учебный год

1. а) Написать электронные конфигурации следующих частиц: P, Fe³⁺.

б) Используя диаграммы МО, сравнить попарно потенциалы ионизации для:

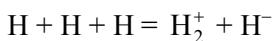
1) молекулы O₂ и атома O;

2) молекулы N₂ и атома N.

в) Написать электронную конфигурацию молекулы N₂.

2. Используя метод Гиллеспи и дополнение Найхольма, определить геометрию частиц: SnCl₄; SnCl₃⁺; SnCl₃⁻; SnCl₄²⁻. Ответы обосновать. Дать название геометрической формы указанных частиц.

3. а) Рассчитать изменение энергии в реакции



и построить энергетическую диаграмму системы, используя следующие данные:

энергия диссоциации связи $D(\text{H}_2) = 4,48$ эВ; потенциал ионизации $I(\text{H}_2) = 15,43$ эВ; сродство к электрону $A(\text{H}) = -0,75$ эВ.

б) Рассчитать энергию диссоциации связи молекулярного иона H₂⁺.

4. а) Рассчитать изменение ΔU , ΔH и ΔS при изобарном нагревании 2 молей N₂ от 150 до 300 K.

б) Во сколько раз изменится число микросостояний, приходящихся на одну молекулу, в этом процессе?

5. В молекуле состава C₂H₅ON атом азота находится в sp³-гибридном состоянии.

а) Изобразить структурную формулу соединения.

б) указать гибридизацию атомов углерода.

в) сколько сигналов и с каким соотношением интенсивностей будет наблюдаться в ПМР спектре этого соединения?

Контрольная работа 2, 2008–2009 учебный год

1. Для реакции $A(z.) + B_2(z.) = AB_2(z.)$

$\Delta_r G^\circ$ (кДж) = $-3,00 + 0,005T$, где T – температура в K . Определить:

а) $\Delta_r H^\circ$; $\Delta_r S^\circ$; K_p и K_c при $600 K$;

б) равновесный состав газовой смеси (в молях), если первоначально в вакуумированный сосуд ($V = 2$ л) поместили 2 моля AB_2 ;

в) уменьшится или увеличится общее давление в системе, если охладить полученную реакционную смесь от 600 до $500 K$? Ответ обосновать.

2. 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. 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^- . $K_a(HOAc) = 10^{-5}$.

4. Определить, сколько молей $NaOH$ необходимо добавить в 1 л $0,1$ М раствора кислоты HX , чтобы значение pH раствора стало равным 4. $K_a(HX) = 1 \cdot 10^{-5}$.

Контрольная работа 2, 2009–2010 учебный год

1. Рассчитать растворимость соли магния MgA ($K_L(MgA) = 10^{-2}$) в воде и в $0,1$ М водном растворе соли натрия Na_2A .

Принять, что H_2A – сильная кислота по обеим ступеням.

2. В герметичный вакуумированный сосуд объемом 10 л поместили 30,7 г карбоната магния и нагрели до температуры $673 K$. После установления равновесия общая масса твердого остатка уменьшилась до 22,7 г.

а) Определить K_p , K_c и $\Delta_r G^\circ$ при $673 K$ для реакции:



б) Оценить температуру, выше которой $MgCO_3$ будет разлагаться полностью.

Принять, что тепловой эффект реакции $\Delta_r H^\circ = 100$ кДж / моль и не зависит от температуры.

3. Известно, что осмотическое давление крови человека равно $7,6$ атм и обусловлено на 40% белками крови (практически неэлектролиты) и на 60% хлоридом натрия $NaCl$. Рассчитать концентра-

цию белков и NaCl в крови человека. Считать, что температура крови равна 37 °С.

4. Определить значение pH следующих растворов:

а) 0,1 М раствора HCl;

б) 0,1 М раствора KCN; $K_a(\text{HCN}) = 10^{-9}$;

в) раствора, содержащего по 0,5 моля кислоты HCN и ее соли KCN в 1 л раствора;

г) 10^{-6} М раствора HCl;

д) значение pH растворов а) – в) после разбавления в 100 раз.

5. (дополнительная). Константа Генри для растворения CO₂ в воде при температуре 25 °С равна $K_H = 4 \cdot 10^{-2}$ моль / л·атм. Принимая во внимание, что давление CO₂ в атмосферном воздухе равно $P(\text{CO}_2) = 3 \cdot 10^{-4}$ атм, рассчитать pH воды, содержащей CO₂.

Для угольной кислоты ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$) $K_{a1} = 8,3 \cdot 10^{-7}$, $K_{a2} = 4,7 \cdot 10^{-11}$.

Контрольная работа 2, 2010–2011 учебный год

1. а) В сосуд объемом $V = 24,4$ л при $T = 298$ К поместили по 1 молю газообразных компонентов А, В и С.

Для реакции $3A(z) + B(z) = 2C(z)$ определить:

$\Delta_r G^\circ_{298}$, $\Delta_r G_{298}$ и $\xi_{\text{равн}}$, если известно, что $K_P = 1$ при $T = 298$ К.

б) В равновесную систему (а) добавили ещё по 1 молю всех компонентов. Определить $\Delta_r G^\circ_{298}$, $\Delta_r G_{298}$ и направление процесса.

2. Гидрокарбонат аммония разлагается на газообразные продукты по реакции $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{тв}) = \text{NH}_3(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г})$.

а) Рассчитать равновесное давление паров воды над $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{тв})$ при $T = 298$ К, если известно, что $\Delta_r H^\circ_{298} = 168,7$ кДж и $\Delta_r S^\circ_{298} = 475,4$ Дж / К.

б) Определить температуру, при которой равновесное давление паров воды над $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{тв})$ будет равно 1 атм. Принять, что $\Delta_r H^\circ$ не зависит от температуры.

3. Растворимость труднорастворимого соединения AX в воде в 2 раза больше, чем в 0,015 М водном растворе соли Na₂X.

Рассчитать произведение растворимости $K_L(\text{AX})$.

4. В водном растворе присутствуют две одноосновные кислоты HA и HB. Начальные концентрации $C_0(\text{HA}) = C_0(\text{HB}) = 0,2$ моль / л. Известны константы диссоциации кислот $K_a(\text{HA}) = 0,1$ и $K_a(\text{HB}) = 10^{-5}$.

Оценить:

- а) концентрации всех частиц в растворе;
- б) pH раствора;
- в) степень диссоциации каждой кислоты в этом растворе.

Контрольная работа 2, 2011–2012 учебный год

1. Для реакции $A_{2(g)} + 2B_{(г)} = 2AB_{(мс)}$ при $T = 1000\text{ K}$ известно, что $\Delta_r G^\circ_{1000} = RT \ln 4$. В предварительно вакуумированный сосуд ($V = 8,2\text{ л}$) поместили 0,3 моля A_2 ; 0,1 моля B и 0,3 моля AB . Определить:

- а) $\Delta_r G_{1000}$ и $\Delta_r G^\circ_{1000}$;
- б) равновесный состав смеси (в молях) и общее давление газа;
- в) как влияет на установившееся равновесие увеличение давления в системе? Ответ обосновать.

2. а) Определить pH:

- 1) раствора, содержащего в 1 л 0,05 моля HCl и 0,05 моля HBr ;
- 2) 0,1 М раствора NaA . $K_a(\text{HA}) = 1 \cdot 10^{-9}$;
- 3) раствора, содержащего в 1 л по 0,01 моля кислоты HA и её соли NaA .

б) Определить pH растворов 1), 2), 3) после их разбавления в 10 раз.

3. Для раствора, содержащего 0,15 моля соли NaX в 1 л 0,1 М HCl , определить pH и осмотическое давление при 298 K. Известно, что $K_a(\text{HX}) = 1 \cdot 10^{-7}$.

4. Растворимость твёрдого PbSO_4 в 0,01 М растворе Na_2SO_4 составляет $1 \cdot 10^{-6}$ моль / л ($T = 298\text{ K}$).

Определить:

- а) растворимость этой соли в воде;
- б) будет ли осаждаться PbSO_4 в растворе, полученном смешиванием 0,5 л 0,2 М раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и 0,5 л $4 \cdot 10^{-2}$ М раствора Na_2SO_4 ?

Ответ обосновать.

Контрольная работа 3, 2008–2009 учебный год

1. Стандартная энтропия графита при 298 K $S_{298}^{\circ} = 5,74$, а при 398 K $S_{398}^{\circ} = 8,21$ Дж / моль·К. Определить:

- стандартную энтальпию образования графита $\Delta H_{f,398}^{\circ}$ при 398 K ;
- количество теплоты, которое необходимо для нагревания 1 моля графита от 298 до 398 K при $p = 1$ атм.

Принять, что теплоемкость графита c_p° не зависит от температуры.

2. Для реакции $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{тв.}) + 4\text{H}_2(\text{г.}) = 3\text{Fe}(\text{тв.}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{г.})$ константа равновесия $K_p = 16$. Найти равновесный состав реакционной смеси, если в предварительно вакуумированный сосуд поместили:

- 1 моль Fe_3O_4 и 3 моля H_2 ;
- 0,25 моля Fe_3O_4 и 3 моля H_2 .

3. Водный раствор кислоты H_2A , сильной по первой ступени, концентрация которой $C^{\circ} = 8 \cdot 10^{-4}$ моль / л, имеет $pH = 3$. Определить:

- вторую константу диссоциации кислоты H_2A K_{a2} ;
- осмотическое давление раствора кислоты при 298 K .

4. Гальванический элемент составлен из каломельного электрода (катод) и хлорсеребряного электрода (анод), помещенных в 0,1 М растворы KCl. ЭДС этого элемента равна 0,06 В при 298 K .

а) Написать уравнение реакции в гальваническом элементе и полуреакции на электродах.

б) для этого же процесса рассчитать ЭДС, $\Delta_r G_{298}^{\circ}$ и $\Delta_r G_{298}$, если концентрация KCl в катодном пространстве равна 0,01 моль / л, а в анодном – 0,1 моль / л.

5. Для элементарной реакции $2A \rightarrow B$, протекающей в газовой фазе при постоянном объеме, известно, что $\tau_{1/2} = 50$ с. Определить общее давление в системе через 100 с, если начальные давления A и B равны $p^{\circ}(A) = p^{\circ}(B) = 1$ атм.

Контрольная работа 3, 2009–2010 учебный год

1. Для реакции, протекающей в газовой фазе $A(\text{г}) + B(\text{г}) = AB(\text{г})$ при $T = 488\text{ K}$ в объеме 40 л, равновесная смесь содержит по 2 моля каждого из компонентов.

- Определить K_p , K_C , $\Delta_r G_{488}^{\circ}$.

б) Определить направление реакции и химическую переменную ξ для состояния равновесия после добавления в систему:

1) по 1 молю A и AB ; 2) по 1 молю A , B и AB .

2. Известно, что серная кислота H_2SO_4 сильная только по первой ступени. Рассчитать:

а) константу ионизации H_2SO_4 по 2-й ступени, если для 0,01 М раствора H_2SO_4 pH равен 1,84;

б) pH раствора, полученного сливанием равных объемов растворов 0,01 М H_2SO_4 и 0,04 М КОН.

3. Гальванический элемент составлен из стандартного водородного электрода и иодсеребряного электрода, который представляет собой серебряную проволоку, опущенную в насыщенный водный раствор, содержащий труднорастворимую соль AgI .

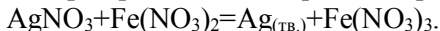
а) Определить анод, катод, и написать реакцию, протекающую в гальваническом элементе.

б) найти начальную ЭДС гальванического элемента при 298 К.

в) рассчитать равновесные концентрации $[Ag^+]$ и $[I^-]$.

Принять $E^\circ(Ag^+/Ag) = +0,80$ В, $K_L(AgI) = 10^{-16}$.

4. В водном растворе при $T = 298$ К протекает реакция:



Начальная концентрация каждого компонента равна 1 моль / л и начальное количество $\nu(Ag_{(мс.)}) = 0,1$ моль. После достижения равновесия осмотическое давление раствора уменьшилось на 8,55 атм. Рассчитать константу равновесия K_C , стандартную ЭДС реакции ΔE° , стандартный электродный потенциал $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+})$.

Принять $E^\circ(Ag^+/Ag) = +0,80$ В.

5. Мономолекулярная реакция $A \xrightarrow{k} B$ проведена при $T_1 = 300$ К и $T_2 = 310$ К. Оказалось, что 75 % степень превращения A при $T_2 = 310$ К достигнута за время, в 4 раза меньшее, чем при $T_1 = 300$ К.

а) Определить энергию активации реакции E_a ;

б) Указать размерности E_a и константы скорости k .

Контрольная работа 3, 2010–2011 учебный год

1. Для газофазной реакции $A_2 + B_2 = 2AB$ $\Delta_r G^\circ_{1000} = -18,26$ кДж.

а) Определить K_P и K_C ;

б) рассчитать равновесный состав в молях при 1 000 K, если первоначально в системе было 3 моля AB, а A_2 и B_2 отсутствовали;

в) определить направление реакции, если в систему поместили по 3 моля всех компонентов реакции, A_2 , B_2 и AB.

2. Рассчитать pH и осмотическое давление растворов, полученных следующим образом:

а) к 1 л 0,1 М NaOH добавлено 0,2 моля NaOAc;

б) к 1 л 0,1 М NaOH добавлено 0,2 моля HOAc.

Принять $K_a(\text{HOAc}) = 10^{-5}$; $T = 298$ K.

3. В гальваническом элементе электродами являются водородный и бромсеребряный электроды. Водородный электрод помещен в 0,1 М раствор кислоты HA, а бромсеребряный электрод помещен в 0,1 М раствор кислоты HBr. Используя данные: $T = 298$ K, $p(\text{H}_2) = 1$ атм; $K_L(\text{AgBr}) = 10^{-13}$; $K_a(\text{HA}) = 10^{-5}$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,800$ В:

а) определить катод, анод и ЭДС гальванического элемента;

б) написать полуреакции, протекающие на электродах, и суммарную реакцию, протекающую в гальваническом элементе.

4. Определить растворимость соли AgX ($K_L = 10^{-12}$) в растворах AgNO_3 с концентрацией:

а) 10^{-2} моль / л;

б) 10^{-6} моль / л;

в) 10^{-9} моль / л.

5. В замкнутом объеме протекает элементарная газофазная реакция $A \rightarrow B + C$. В начальный момент времени в системе присутствует только газ A, давление которого равно 1 атм. Через 100 с общее давление в системе составило 1,5 атм. Определить:

а) константу скорости реакции;

б) общее давление в системе, которое установится через 200 с.

Контрольная работа 3, 2011–2012 учебный год

1. В сосуде с постоянным объемом 82 л протекает реакция $2A(тв.) + 2B(г.) = C(г.)$. При 1000 К равновесная смесь содержит по 1 молю каждого вещества.

а) Вычислить K_C , K_p , $\Delta_r G^\circ_{1000}$.

б) К равновесной смеси добавили дополнительно:

1) 2 моля вещества А;

2) по 2 моля веществ В и С;

3) по 2 моля веществ А, В и С.

Определить направление процесса и конечный состав (в молях) для начальных составов 1), 2) и 3).

2. Определить pH растворов, полученных следующим образом:

а) к 1 л 0,04 М HCl добавили 1 л 0,04 М Ca(OH)₂ ;

б) к 1 л 0,01 М NH₃ добавили 0,01 моля NaOH;

в) к 1 л 0,01 М CH₃COOH добавили 0,01 моля HCl ;

г) к 1 л 0,02 М CH₃COOH добавили 0,01 моля NaOH.

Принять, что Ca(OH)₂ является сильным электролитом по обоим ступеням; $K_a(CH_3COOH) = 1 \cdot 10^{-5}$; $K_b(NH_3) = 1 \cdot 10^{-5}$.

3. а) Определить растворимость в воде:

1) Ag₂SO₄ $K_L(Ag_2SO_4) = 1,6 \cdot 10^{-5}$;

2) BaSO₄ $K_L(BaSO_4) = 1 \cdot 10^{-10}$.

б) Определить концентрации ионов Ba²⁺, Ag⁺ и SO₄²⁻ в растворе, полученном добавлением 2 молей твёрдого Ag₂SO₄ к 1 л насыщенного раствора BaSO₄.

4. Гальванический элемент состоит из медного электрода ($E^\circ_1 = 0,345$ В) с концентрацией ионов [Cu²⁺] в растворе 10⁻⁴ моль / л и хлорсеребряного электрода ($E^\circ_2 = 0,222$ В) с концентрацией ионов [Cl⁻] = 10⁻¹ моль / л.

а) Определить катод и анод.

б) Написать уравнение процесса, самопроизвольно протекающего в элементе.

в) Определить константу равновесия.

5. В сосуде постоянного объема протекает элементарная газо-фазная реакция $A \rightarrow B + 3C$. Определить, за какое время давление в системе возрастет на 30 %, если время полупревращения реагента A составляет 100 с.

8.2. Примеры экзаменационных работ

Экзаменационная работа, 2007–2008 учебный год

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 Se. Какие из них и почему имеют постоянный дипольный момент?

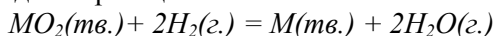
2. Изобразить энергетическую диаграмму МО для частицы BN . Определить кратность связи для частиц BN^- , BN и BN^+ .

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. Используя соотношение $\Delta_r G^{\circ}_T = -RT \ln K$, вывести уравнение температурной зависимости константы равновесия (уравнение изобары).

5. Для проведения реакции



в предварительно вакуумированный сосуд ($V = 5$ л) поместили $n^{\circ}(\text{MO}_2) = n^{\circ}(\text{H}_2) = 0,5$ моля и $n^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) = 0,1$ моля. После достижения равновесия при 500 K определена величина химической переменной $\xi = 0,05$ моль. Рассчитать:

а) равновесный состав в молях;

б) $\Delta_r G_{500}$ и $\Delta_r G^{\circ}_{500}$.

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. Концентрационный гальванический элемент составлен из двух водородных электродов, погруженных в растворы кислот:

0,01 М HCl и 0,01 М HA. $T = 298\text{ K}$; $p^\circ(\text{H}_2) = 1\text{ атм}$. ЭДС элемента равна 0,018 В. Определить:

а) катод и анод;

б) константу диссоциации кислоты HA $K_a(\text{HA})$;

в) ЭДС элемента, в котором растворы кислот заменены на растворы их натриевых солей той же концентрации.

8. Для элементарной реакции первого порядка $AD_2 \rightarrow A + 2D$ известно, что при одной и той же начальной концентрации AD_2 время, за которое образуется одно и то же количество продукта D , в 2 раза больше при 300 K, чем при 310 K. Определить энергию активации реакции E_a .

Экзаменационная работа, 2008–2009 учебный год

1. В молекуле ЭF_4 содержится 70 протонов. Определить:

а) электронную конфигурацию элемента Э;

б) геометрию молекулы ЭF_4 ;

в) обладает ли молекула дипольным моментом?

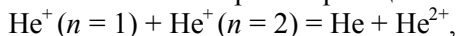
2. Построить диаграмму МО частиц OF , OF^- , OF^+ .

а) Какая из частиц наиболее прочная?

б) Какая из частиц является парамагнитной?

в) В какой частице наибольшая частота вращения при $T = 300\text{ K}$?

3. а) Определить изменение энергии в реакции



где n – главное квантовое число электрона в частице He^+ .

б) Построить энергетическую диаграмму системы.

Учесть, что потенциал ионизации $I_1(\text{He}) = 24,6\text{ эВ}$.

4. Для газофазной реакции $A(z) + B_2(z) = AB_2(z)$, протекающей при 500 K в сосуде объемом 2 л, равновесная смесь содержит по 1 молью всех веществ.

а) Определить K_p и K_c .

б) найти направление процесса и равновесные концентрации компонентов после добавления в систему:

1) по 1 молью всех веществ; 2) по 1 молью веществ A и AB_2 .

5. Гальванический элемент составлен из серебряного электрода (катод, $C(\text{Ag}^+) = 10^{-2}$ моль / л, $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80$ В) (1) и хлорсеребряного электрода (анод, $C(\text{Cl}^-) = 10^{-2}$ моль / л) (2).

ЭДС этого элемента равна 0,354 В. $T = 298$ К.

а) Написать: полуреакции на электродах и реакцию в гальваническом элементе.

б) Определить $K_L(\text{AgCl})$, $\Delta_r G_{298}$ и $\Delta_r G^\circ_{298}$.

6. Известно, что буферный раствор, содержащий по 0,2 моль / л кислоты HX и её соли NaX , имеет $\text{pH} = 5$.

Определить pH : а) 0,1 М раствора HX ; б) 0,1 М раствора NaX .

7. В растворе происходит превращение вещества A в вещество B . Константа скорости реакции при 298 К равна 10^{-2} л / моль·с. Экспериментально определенное время полупревращения равно 10^3 с. Определить начальную концентрацию вещества A .

Экзаменационная работа, 2009–2010 учебный год

1. а) Привести примеры атома Э и двух ионов, которые могут иметь электронные конфигурации $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^6 3d^3 4s^1$.

б) Определить число электронов, имеющих квантовое число $l = 1$ в приведенных примерах.

в) Определить геометрию молекул ЭCl_2 и ЭCl_4 .

2. Фосфид алюминия AlP является парамагнитным соединением. Изобразить энергетическую диаграмму МО для частицы AlP , принимая во внимание, что потенциалы ионизации $I_1(\text{Al})$ и $I_1(\text{P})$ равны 6,0 и 10,5 эВ соответственно. Определить кратность связи для частиц AlP^- , AlP и AlP^+ и расположить их в ряд по увеличению частоты колебания атомов в этих частицах.

3. Энергетический эффект реакции $\text{Ve}^{3+} + \text{H} = \text{Ve}^{2+} + \text{H}^+$ равен $\Delta E = -126,7$ эВ. Изобразить энергетическую диаграмму состояний. Рассчитать полную электронную энергию и энергию межэлектронного отталкивания в ионе Ve^{2+} .

4. В замкнутом объеме протекает реакция $A_{(г)} + B_{(г)} = C_{(г)}$.

а) Найти равновесный состав при $T_1 = 400$ К, если в начальный момент $P_A(0) = 3$ атм, $P_B(0) = 3$ атм, $P_C(0) = 0$ атм, а $K_{P,400} = 0,25$.

б) Рассчитать $K_{p,600}$, если известно, что при проведении этой реакции при $T_2 = 600\text{ K}$ при тех же начальных количествах компонентов установившееся общее равновесное давление такое же, как и в случае а).

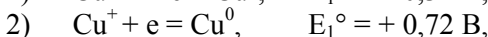
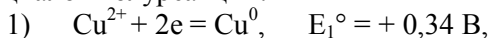
в) Определить знак $\Delta_r H^\circ$ (считая её не зависящей от T).

5. Двухосновная кислота H_2A ($K_{a1} = 10^{-2}$, $K_{a2} = 10^{-4}$, $C_0 = 0,12\text{ M}$) помещена в буферный раствор. Рассчитать pH буферного раствора, если отношение равновесных концентраций $[H_2A] / [A^{2-}] = 1$ и равновесные концентрации всех кислотных форм кислоты H_2A .

6. Рассчитать растворимость в воде и pH насыщенного водного раствора $Ni(OH)_2$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$, используя следующие данные:

Частица	$Ni(OH)_{2(тв.)}$	$Ni^{2+}_{(в.)}$	$OH^-_{(в.)}$
$\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж / моль	-458,30	-45,56	-157,35

7. Ионы меди (+1) в водном растворе склонны к диспропорционированию по реакции $2Cu^+ = Cu^0_{(тв.)} + Cu^{2+}$. Используя значения потенциалов полуреакций:



оценить равновесные концентрации ионов Cu^{2+} и Cu^+ в растворе, полученном растворением 0,1 моль Cu_2SO_4 в 1 л воды.

8. Скорость v элементарной химической реакции первого порядка $A \xrightarrow{k} B$ в момент времени $t_1 = 15\text{ мин}$ $v_1 = 0,092\text{ моль / мин}$, а в момент времени $t_2 = 45\text{ мин}$ $v_2 = 0,023\text{ моль / мин}$. Рассчитать время полупревращения $\tau_{1/2}$ и начальную концентрацию A .

Экзаменационная работа, 2010-2011 учебный год

1. а) Написать электронную конфигурацию атома скандия Sc и иона Sc^+ .

б) Определить в ионе Sc^+ число электронов, характеризующихся квантовыми числами $n = 2$; $l = 1$.

в) Определить число протонов и нейтронов в ядре изотопа скандия ^{45}Sc .

2. а) Изобразить диаграмму МО и определить кратность связи для молекул B_2 и F_2 .

б) Сравнить длину и энергию химической связи в частицах F_2 и F_2^+ .

3. Используя метод Гиллеспи и дополнение Найхольма, определить геометрическое строение частиц: ICl_3 , $TiCl_4$, SO_3^{2-} . Ответ обосновать.

4. Определить изменение внутренней энергии ΔU , энтальпии ΔH и энтропии ΔS при изохорном нагревании 2 моль одноатомного газа A от температуры 300 до 600 К.

5. Для газовой реакции $A_{(г)} + B_{(г)} = C_{(г)} + D_{(г)}$ известно, что при $T = 298 \text{ K}$ $\Delta_r G^\circ_{298} = -3433 \text{ Дж / моль}$. Рассчитать равновесный состав в молях при $T = 298 \text{ K}$, если первоначально в системе было по 1 моль A , B , C и D и определить $\xi_{\text{равн}}$.

6. а) Рассчитать pH и концентрации всех частиц в 0,1 М водном растворе одноосновной кислоты HX , ($K_a(HX) = 10^{-5}$).

б) Сколько молей сильного основания $NaOH$ нужно добавить в 1 л 0,1 М раствора HX , чтобы pH стал равным 5?

7. В гальваническом элементе электродами являются водородный и металлический электроды. Водородный электрод помещён в 10^{-3} М раствор HCl , а металлический – в 10^{-3} М раствор соли M^{2+} .

Используя данные: $E^\circ(M^{2+}/M) = -0,118 \text{ В}$, $T = 298 \text{ K}$, $P(H_2) = 1 \text{ атм}$:

а) определить катод, анод, ΔE и ΔE° гальванического элемента;

б) написать уравнения полуреакций, протекающих на электродах, и реакции в гальваническом элементе.

Экзаменационная работа, 2011-2012 учебный год

1. а) Каким элементам и в каком состоянии (основном, возбуждённом) соответствуют следующие электронные конфигурации:

$$1) 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5; \quad 2) 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 3d^1?$$

б) Каким гомоядерным двухатомным молекулам и в каком состоянии (основном, возбуждённом) соответствуют следующие электронные конфигурации:

$$1) (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p})^2 (\sigma_{2p})^2;$$

$$2) (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p})^4 (\sigma_{2p})^2?$$

Для указанных молекул в основном состоянии изобразить диаграммы МО и определить кратность связи.

2. Используя метод Гиллеспи и дополнение Найхольма, определить геометрию частиц: PbF_2 ; PbF_4 ; PbF_4^{2-} . Ответ обосновать.

3. Для процесса изохорного нагревания 2-х молей газообразного соединения AB_2 от 300 до 400 K определена величина $\Delta U = 4\,155$ Дж.

а) Рассчитать для этого процесса ΔH и ΔS .

б) Сделать вывод о геометрии молекулы AB_2 . Ответ обосновать.

4. Для 0,1 М раствора кислоты HA при 300 K $pH = 5,0$, а при 350 K $pH = 4,5$.

а) Найти ΔH° и ΔS° процесса диссоциации кислоты HA (принять ΔH° и ΔS° не зависящими от температуры) и ΔG° при $T = 300$ K.

б) Найти степень диссоциации α и pH 0,01 М раствора кислоты HA при 300 K.

5. а) Рассчитать концентрации всех частиц в растворе над осадком AgCl ($K_L(\text{AgCl}) = 1,0 \cdot 10^{-10}$), образующимся при смешивании равных объёмов 0,02 М раствора AgNO_3 и 0,04 М раствора HCl .

б) Определить осмотическое давление этого раствора ($T = 298$ K).

6. Гальванический элемент составлен из двух металлических электродов: Ni и M, погружённых соответственно в 10^{-2} М растворы солей NiSO_4 и MSO_4 .

Принять при $T = 298$ K $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,230$ В; $E^\circ(\text{M}^{2+}/\text{M}) = -0,289$ В.

а) Написать полуреакции, протекающие на электродах.

б) Указать катод и анод.

в) Написать уравнение суммарной реакции, самопроизвольно протекающей в этом элементе.

г) Рассчитать величину константы равновесия K_c этой реакции.

д) Найти, при какой концентрации раствора MSO_4 будет самопроизвольно протекать обратная реакция.

7. Для бимолекулярной реакции $A + B \rightarrow C$ при одинаковых начальных концентрациях A и B ($C_A^0 = C_B^0$) время полупревращения $\tau_{1/2}$ при 300 K составило 1 000 с, а при 400 K $\tau_{1/2} = 10$ с.

Рассчитать энергию активации.

9. Методические указания к решению задач

1. Сформулируйте принцип Паули. Напишите краткую электронную конфигурацию иона Ir^{4+} . Определите число протонов, нейтронов и электронов в ионе.

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+} :
 $[\text{Xe}]4f^{14}5d^5$.

Количество протонов равно $Z = 77$, электронов меньше на заряд катиона, четыре, 73. Для определения числа нейтронов в ядре необходимо знать изотопный состав Ir. По атомной массе, приведенной в Периодической системе, 192,2, можно предположить (хотя это не обязательно верно!), что наиболее распространенный в природе изотоп $^{192}_{77}\text{Ir}$ с массовым числом 192. Для этого изотопа число нейтронов равно $192 - 77 = 115$.

2. 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 $\text{He}^{2+} + \text{H} = \text{He}^+ + \text{H}^+$ можно представить как сумму двух процессов с известными изменениями энергии:

1) $\text{H} = \text{H}^+ + e$; E_1 – потенциал ионизации атома H, равный 13,6 эВ;

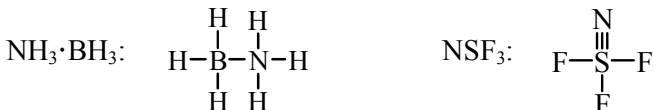
2) $\text{He}^{2+} + e = \text{He}^+$; E_2 – сродство к электрону ядра гелия, равное энергии электрона в одноэлектронной частице He^+ : $E = -13,6Z^2/n^2$, где $Z = 2, n = 1$ (иначе – равное по величине и обратное по знаку энергии ионизации иона He^+); тогда $E_2 = -54,4$ эВ.

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

3. Изобразите структурные формулы и установите пространственное строение:

- а) молекул $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$ и NSF_3 (ковалентность серы равна 6);
 б) иона IF_2O_2^- (иод – центральный атом).

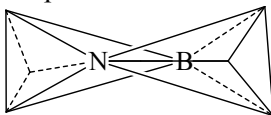
Решение. а) структурные формулы:



Геометрическое строение $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$ 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 $\text{B}^* 2s^1 2p^2$. Валентные АО атома B (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 H. Четвертая sp^3 -АО является вакантной.

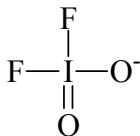
Между фрагментами NH_3 и BH_3 образуется химическая связь по донорно-акцепторному механизму (N – донор, B – акцептор). В результате молекула $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$ представляет собой два тетраэдра, соединенные следующим образом:



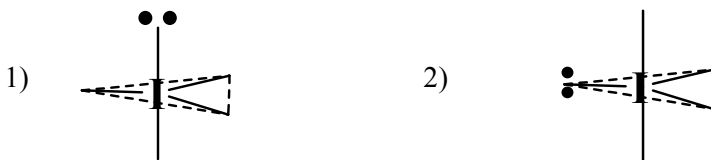
Рассмотрим строение NSF_3 , используя правила Гиллеспи.

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 Найдхоляма. Для этого нужно определить число взаимодействий неподеленной пары со связывающими парами под углом 90° для двух альтернативных структур:



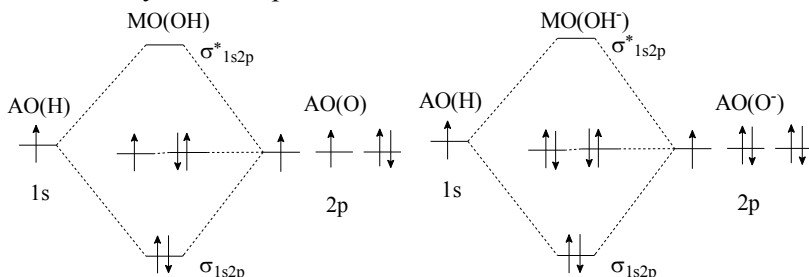
Для структуры 1 таких взаимодействий три, а для структуры 2 таких взаимодействий – два. Следовательно, наиболее устойчивой структурой является 2. Такая структура является искаженным тетраэдром и часто называется «ходули».

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.

4. Изобразите энергетические диаграммы МО для частиц OH , OH^- и O_2 , O_2^- . Потенциалы ионизации $I(\text{H}) = 13,60$ эВ, $I(\text{O}) = 13,62$ эВ. Объясните экспериментальный факт, что энергия связи $E(\text{OH}) \approx E(\text{OH}^-)$, а $E(\text{O}_2) > E(\text{O}_2^-)$. Какие из этих частиц можно обнаружить методом ЭПР?

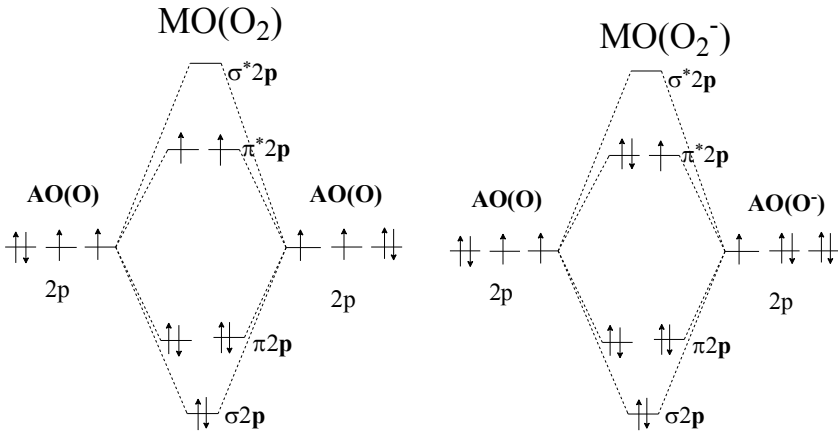
Решение. Взаимное расположение энергетических уровней АО водорода и кислорода в соответствии с потенциалами ионизации, расположение МО и заполнение их электронами (в соответствии с принципом минимальной энергии и принципом Паули) будет выглядеть следующим образом:



Число МО равно сумме АО, поэтому система МО для OH и OH^- состоит из четырех орбиталей: одна связывающая σ -орбиталь, образованная $1s(\text{H})$ и $2p(\text{O})$, одна разрыхляющая σ^* -орбиталь и две несвязывающие МО, образованные двумя $2p$ -орбиталями кислорода. Кратность связи частиц OH и OH^- одинакова и равна 1,0. (Электроны на несвязывающих орбиталях вклад в связывание не вносят.) Поэтому и $E(\text{OH}) \approx E(\text{OH}^-)$.

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

Кратность связи для O_2 : $(6 - 2)/2 = 2$; для O_2^- : $(6 - 3) / 2 = 1,5$, поэтому и $E(\text{O}_2) > E(\text{O}_2^-)$. Частицы, имеющие неспаренные электроны, могут быть обнаружены методом ЭПР. К таким частицам относятся OH , O_2 и O_2^- .



5. 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 $S = n \cdot R \cdot \ln(V_2 / V_1)$. (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:

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

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:

$$\Delta S / n \cdot N_A = k \cdot \ln \omega_2 / \omega_1; \quad \Delta S = n \cdot N_A \cdot k \cdot \ln \omega_2 / \omega_1.$$

Поскольку $N_A \cdot k = R$, получим $\Delta S = n \cdot R \cdot \ln \omega_2 / \omega_1$. (2)

Приравнявая 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 $V_2 / V_1 = \omega_2 / \omega_1 = 0,5$.

6. Для изохорного нагревания n молей идеального одноатомного газа от 300 до 400 K было затрачено 24,93 кДж теплоты. Определить n и изменение в этом процессе энтальпии ΔH , внутренней энергии ΔU и энтропии ΔS .

Решение. При изохорном ($V = \text{const}$) 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 $n = Q_v / [C_v \cdot (T_2 - T_1)] = 24\,930 / [(3/2) \cdot 8,31 \cdot 100] = 20$ моль.

Изменение энтальпии в изохорном нагревании $\Delta H = n \cdot C_p \cdot (T_2 - T_1)$, где C_p – молярная изобарная теплоемкость, которая равна $C_v + R$, т. е. $(5/2)R$. Тогда $\Delta H = 20 \cdot (5/2) \cdot 8,31 \cdot 100 = 41\,550$ Дж.

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

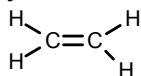
ΔS – изменение энтропии в изохорном процессе нагревания n молей равно $\Delta S = n \cdot C_v \cdot R \cdot \ln(T_2 / T_1)$, т. е.

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

7. 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 $15R - (3/2)R - (3/2)R = 12R$. 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:



8. 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 .

9. 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 ($V = \text{const}$) присутствовал только PCl_5 .

Решение. а) Используя взаимосвязь K_p и K_C , найдем K_C .

$K_C = 1,8(RT)^{-\Delta n}$, где Δn – изменение числа молей компонентов в газовой фазе для стехиометрического уравнения реакции. Для реакции, приведенной в условии задачи, $\Delta n = 2 - 1 = 1$; $R = 0,082\text{ л}\cdot\text{атм} / \text{моль}\cdot\text{К}$; $T = 520\text{ К}$. $K_C = 1,8 \cdot (0,082 \cdot 520)^{-1} = 0,0422$.

б) Давление в системе (при $V = \text{const}$) изменяется пропорционально стехиометрическому изменению числа молей n , так как $P = (n / V)RT$. Если начальное давление PCl_5 равно p^0 , то при 50 %-м превращении PCl_5 его равновесное давление станет $0,5p^0$, а равновесные давления (\bar{p}) продуктов реакции по $0,5p^0$. Подставив равновесные давления в выражение константы равновесия, получим:

$$K_p = (\bar{p}_{PCl_3} \cdot \bar{p}_{Cl_2}) / \bar{p}_{PCl_5} = (0,5p^0 \cdot 0,5p^0) / 0,5p^0 = 1,8,$$

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

10. При 298 К величина осмотического давления (Π) $0,1\text{ М}$ раствора кислоты HA отличается на 25 % от величины Π $0,1\text{ М}$ раствора HCl . Определите:

а) pH каждого из этих растворов;

б) концентрации всех частиц и pH раствора, полученного смешиванием равных объемов исходных растворов кислот.

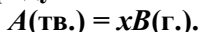
Решение. а) HCl – сильная кислота, следовательно, $[H^+] = 0,1$ моль / л и $pH = 1$. Осмотическое давление $0,1$ М HCl находится из уравнения $\Pi = C_{\Sigma}RT$, где C_{Σ} – суммарная концентрация всех частиц, заряженных и нейтральных, в растворе. Для HCl $C_{\Sigma} = [H^+] + [Cl^-] = 2C_0 = 0,2$ моль / л и $\Pi(HCl) = 0,2 \cdot 0,082 \cdot 298 = 4,89$ атм. Осмотическое давление слабой кислоты HA не может быть больше осмотического давления HCl , так как при одинаковых концентрациях кислот значение степени ее диссоциации меньше, чем для сильной кислоты HCl . Следовательно, $\Pi(HA) = 0,75\Pi(HCl) = 0,75 \cdot 4,89 = 3,67$ атм. Для HA $C_{\Sigma} = 3,67 / (0,082 \cdot 298) = 0,15$ моль / л. Обозначим $[A^-] = [H^+] = x$, тогда $[HA] = 0,1 - x$. $C_{\Sigma}(HA) = 0,1 - x + 2x = 0,15$ моль / л. Откуда $x = 0,05$ моль / л; $pH = 1,3$. Подставив значения равновесных концентраций * в выражение $K_a(HA) = [H^+] \cdot [A^-] / [HA]$, находим значение $K_a(HA) = 5 \cdot 10^{-2}$.

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

Необходимо учесть, что сильная кислота HCl смещает равновесие диссоциации $HA = H^+ + A^-$ в сторону реагентов. Обозначим $[A^-] = y$, тогда $[H^+] = 0,05 + y$, $[HA] = 0,05 - y$. Подставив эти значения в выражение $K_a(HA) = [H^+] \cdot [A^-] / [HA] = (0,05 + y)y / (0,05 - y) = 5 \cdot 10^{-2}$ и решая квадратное уравнение, находим $y = 2,07 \cdot 10^{-2}$ моль / л.

Тогда $[A^-] = 2,07 \cdot 10^{-2}$; $[H^+] = 7,07 \cdot 10^{-2}$; $[HA] = 2,93 \cdot 10^{-2}$ моль / л. $[Cl^-] = 0,05$ моль / л. $pH = 1,15$.

11. При разложении 1 моля твердого вещества A образуется x молей газообразного продукта B :



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

Для этой реакции при 500 и 600 K равновесные давления $B(\text{г.})$ равны 0,5 и 1 атм соответственно; $\Delta_r H^\circ = 34,56$ кДж. Принять, что $\Delta_r H^\circ$ не зависит от температуры. Определите x .

Решение. Используем уравнение температурной зависимости константы равновесия реакции:

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

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

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

12. Для реакции $A(\text{тв.}) = B(\text{г.}) + 2C(\text{г.})$ при температуре T известны значения $K_p = 1$ и $K_c = 1,45 \times 10^{-5}$. 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

$$\Delta G = RT \ln(\Pi / K) \quad (\text{или } dG/d\xi = RT \ln(\Pi / K)),$$

можно определить знак ΔG , сравнивая значения константы равновесия K_c и произведения реакции Π_c :

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

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 $\bar{P}_{\text{общ}}$ и равновесные молярные доли компонентов x :

$$\bar{p}(B) = x_B \cdot \bar{P}_{\text{общ}} = 0,1 / (0,1 + 0,8) \cdot \bar{P}_{\text{общ}}$$

$$\text{и } \bar{p}(C) = x_c \cdot \bar{P}_{\text{общ.}} = 0,8 / (0,1 + 0,8) \cdot \bar{P}_{\text{общ.}}$$

Подставив эти значения в выражение

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

Другое решение.

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

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 P_P или K_C и P_C (см. выше). Вычислим начальные парциальные давления $p^0(B)$ и $p^0(C)$:

$$p^0(B) = (0,1 \cdot 0,082 \cdot 500) / 16,4 = 0,25 \text{ атм;}$$

$$p^0(C) = (2 \cdot 0,082 \cdot 500) / 16,4 = 2,0 \text{ атм.}$$

$P_P = p^0(B) p^0(C)^2 = 0,25 \cdot 2^2 = 1$, т. е. $P_P = K_P$, 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) $\bar{P}_{\text{общ.}} = 0,25 + 2 = 2,25 \text{ атм.}$

13. В сосуд емкостью 0,1 л поместили по 1 молю AB_3 , AB и B . После установления равновесия: $AB_3(\text{тв.}) = AB(\text{тв.}) + 2B(\text{г.})$ при $T = 300 \text{ К}$ $\xi = -0,45$. Определите:

а) равновесный состав;

б) K_C и K_P ;

в) $\Delta_r G_{300}$ и $\Delta_r G^{\circ}_{300}$.

Решение. а) По определению $\xi = (n_i - n_i^0) / \nu_i$, где n_i^0 – начальные количества компонентов, n_i – равновесные количества компонентов; ν_i – стехиометрические коэффициенты компонентов, если стехиометрическое уравнение записано как $\sum \nu_i Y_i = 0$. Это позволяет вычислить равновесные количества всех компонентов: $\xi(AB_3) =$

$$= (n(AB_3) - n^0(AB_3)) / -1 = -0,45; \quad n(AB_3) = 1,45 \text{ моля;}$$

$$\xi(AB) = (n(AB) - n^0(AB)) / 1 = -0,45; \quad n(AB) = 0,55 \text{ моля;}$$

$$\xi(B) = (n(B) - n^0(B)) / 2 = -0,45; \quad n(B) = 0,10 \text{ моля.}$$

б) Для вычисления значений K_C и K_P необходимо знать соответственно равновесные концентрации и парциальные давления компонентов в газовой фазе:

$$[B] = 0,1 / 0,1 = 1 \text{ моль / л}; \quad K_C = [B]^2 = 1;$$

$$\bar{p}_B = 0,1 / 0,1 \cdot 0,082 \cdot 300 = 24,6 \text{ атм}; \quad K_P = \bar{p}_B^2 = 605;$$

$$\text{в) } \Delta_r G_{300}^\circ = -RT \ln K_P = -8,31 \cdot 300 \cdot \ln 605 = -15\,970 \text{ Дж};$$

$$p_B^0 = 1 / 0,1 \cdot 0,082 \cdot 300 = 246 \text{ атм}; \quad P_P = (p_B^0)^2 = 60\,500;$$

$$\Delta_r G_{300} = RT \cdot \ln(P_P / K_P) = 8,31 \cdot 300 \cdot \ln 100 = 11\,480 \text{ Дж}.$$

14. Для реакции $AB_2(\text{тв.}) = A(\text{тв.}) + 2B(\text{г.})$ при температуре T известно $\Delta_r G_T^\circ = -RT \ln(0,25)$. 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 $\Delta_r G_T^\circ = -RT \ln K_P$ и условия задачи следует, что $K_P = \bar{p}_B^2 = 0,25$, т. е. равновесное давление B $\bar{p}_B = (0,25)^{1/2} = 0,5$ атм. Из уравнения Менделеева–Клапейрона $p_B = (n_B / V) \cdot 0,082 \cdot T$ можно оценить количество молей образовавшегося $B(\text{г.})$ при $T = 298 \text{ К}$ ($n = 0,02$ моля) или при $T = 1000 \text{ К}$ ($n = 0,06$ 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 $\Delta_r H_T^\circ$. Из условия задачи $\Delta_r G_T^\circ = -RT \ln 0,25$ следует, что $\Delta_r G_T^\circ > 0$. Очевидно, что и $\Delta_r S_T^\circ > 0$. Поскольку $\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T \Delta_r S_T^\circ$, то $\Delta_r G_T^\circ$ может быть положительна только в случае, если $\Delta_r H_T^\circ > 0$. Для эндотермической реакции уменьшение температуры смещает равновесие в сторону реагентов.

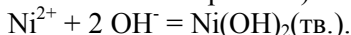
15. В 1 л 0,010 М раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ добавили 0,021 моля КОН. Выпал осадок $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ($K_L = 1,2 \times 10^{-16}$). Определите:

а) pH конечного раствора;

б) $[\text{Ni}^{2+}]$;

в) осмотическое давление раствора Π при 298 К.

Решение. а) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{KOH} = \text{Ni}(\text{OH})_2(\text{тв.}) + 2 \text{KNO}_3$, или (так как $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и KOH – сильные электролиты):



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:

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

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

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

в) Чтобы найти Π , необходимо рассчитать концентрацию всех частиц в растворе:

$$C_{\Sigma} = [\text{K}^+] + [\text{NO}_3^-] + [\text{OH}^-] = 0,021 + 0,020 + 0,001 = 0,042 \text{ моль / л.}$$

$$\Pi = C_{\Sigma}RT = 0,042 \cdot 0,082 \cdot 298 = 1,026 \text{ атм.}$$

16. Гальванический элемент состоит из двух электродов:

1) Fe-пластина ($m = 0,56 \text{ г}$), погруженная в 0,1 л 0,05 М раствора FeSO_4 ;

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

а) Напишите полуреакции, протекающие на электродах.

б) Рассчитайте ЭДС элемента.

в) Определите $[\text{Fe}^{2+}]$, $[\text{Zn}^{2+}]$ и массу Fe- и Zn-пластин после достижения значения ЭДС = 0. $T = 298 \text{ К}$; $E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,440 \text{ В}$; $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763 \text{ В}$.

Решение. а) Рассчитаем значения электродных потенциалов железного и цинкового электродов:

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} + (0,059/2) \lg[\text{Fe}^{2+}] = -0,440 + (0,059/2) \lg(5 \cdot 10^{-2}) = -0,478 \text{ В.}$$

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

Поскольку $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$ больше, чем $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$, железный электрод будет катодом, на котором идет восстановление: $\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$.

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 $\Delta E = -0,478 - (-0,822) = 0,344$ 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 K $\Delta E^\circ = (0,059 / 2) \lg K_C$.

Стандартная ЭДС рассматриваемого элемента
 $\Delta E^\circ = -0,440 + 0,763 = 0,323$ В; $K_C = 8,90 \cdot 10^{10}$.

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 практически до 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:

$$m(Fe) = 0,56 \text{ г} + 0,005 \text{ моль} \cdot 56 \text{ г / моль} = 0,84 \text{ г};$$

$$m(Zn) = 0,98 \text{ г} - 0,005 \text{ моль} \cdot 65,4 \text{ г / моль} = 0,65 \text{ г}.$$

17. Для обратимой элементарной реакции $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} 2B$ 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.

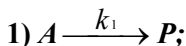
Скорости реакций в прямом (v_+) и обратном (v_-) направлениях при равновесии равны друг другу:

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

Для проверки можно определить и v_- :

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

18. Вещество A превращается в вещество B в две стадии:



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°C в два раза меньше, чем при 37°C . Концентрацию P считать квазистационарной.

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

$$\frac{dC(P)}{dt} = k_1C(A) - k_2C(P) = 0, \text{ откуда следует, что скорость обра-}$$

зования вещества B : $v_B = k_2C(P)$ равна скорости первой стадии реакции $v_A = k_1C(A)$.

$$\text{Так как } \frac{v_{310}}{v_{300}} = 2, \text{ то } \frac{k_0 \cdot e^{-E_a/310R} \cdot C(A)}{k_0 \cdot e^{-E_a/300R} \cdot C(A)} = 2. \text{ Решая это урав-}$$

нение, находим E_a для первой стадии реакции:

$$E_a = \frac{\ln 2 \cdot 8,31 \cdot 310 \cdot 300}{10} = 53\,570 \text{ Дж / моль.}$$

10. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

Основная литература

1. Кнорре Д. Г., Крылова Л. Ф., Музыкантов В. С. Физическая химия. М.: Высш. шк., 1990.

2. Неорганическая химия / Под ред. Ю. Д. Третьякова. М.: АСА-DEMA, 2004. Т. 1: Физико-химические основы неорганической химии.

3. Физическая химия-1. Учебно-методическое пособие / Л. Ф. Крылова, Г. А. Костин, Г. И. Шамовская. Новосибирск: НГУ, 2013.

4. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. СПб.: Иван Федоров, 2002.

Дополнительная литература

1. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. М.: Мир, 1978.

2. Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии: В 2 т. М.: Мир, 1982.

3. Гиллести Р. Геометрия молекул. М.: Мир, 1975.

4. Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия. В 2-х т. М.: Мир, 2009.

5. Эткинс П. Физическая химия. В 2-х томах. М.: Мир, 1980.

6. Хаускрофт К. Е., Констебл Э. К. Современный курс общей химии. М.: Мир, 2002.

7. Бажин Н.М., Пармон В.Н. Начала физической химии. Новосибирск: НГУ, 2006.

8. Чупахин А. П. Общая химия. Химическая связь и строение вещества. Новосибирск: НГУ, 2003.

9. Чупахин А. П. Химический процесс: энергетика и равновесие. Новосибирск: НГУ, 2006.

10. Кислотно-основные равновесия в водных растворах / В. А. Собянин, Л. Ф. Крылова, А. И. Боронин, Г. А. Костин. Новосибирск: НГУ, 2006.

11. Примеры контрольных и экзаменационных работ по курсу физической химии / Д. А. Баширов, С. Н. Конченко, Н. А. Пушкаревский, К. В. Юсенко. Новосибирск: НГУ, 2006.

12. Козлов Д. В., Костин Г. А., Чупахин А. П. Основные принципы спектроскопии и ее применение в химии. Новосибирск: НГУ, 2008.

13. Боронин А. И., Голубенко А. Н. Растворы и перегонка жидкостей. Новосибирск: НГУ, 2011.

14. Чупахин А. П. Ионные процессы в водных растворах. Часть 1. Кислоты, основания, соли. Новосибирск: НГУ, 2014.

15. Чупахин А. П. Ионные процессы в водных растворах. Часть 2. Осаждение, окислительно-восстановительные и обменные реакции. Новосибирск: НГУ, 2015.

в) интернет-ресурсы:

1. Интернет-представительство факультета естественных наук НГУ (Методические пособия) – <http://fen.nsu.ru/fen.phtml?topic=meth>
2. Интернет-представительство кафедры общей химии ФЕН НГУ: www.fen.nsu.ru/genchem
3. Электронная библиотека учебных материалов по химии химического факультета МГУ: <http://www.chem.msu.ru/rus/elibrary>
4. Портал тестирования ММЦ НГУ: <http://mmc2.nsu.ru>
5. Интернет-портал фундаментального химического образования России: www.chem.msu.ru
6. Химический интернет-портал: www.chemport.ru
7. Научно-популярный портал: www.elementy.ru

Программа составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВО по направлению подготовки 06.03.01 «Биология» (академический бакалавр).