

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

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

**Факультет естественных наук**

УТВЕРЖДАЮ



Декан ФЕН НГУ, профессор

Резников В.А.

30 августа 2021 г.

**Физическая химия**

(для химиков и биологов)

**Программа лекционного курса, семинаров и самостоя-  
тельной работы студентов**

Курс 1-й, I семестр

Учебно-методический комплекс

Новосибирск 2021

Учебно-методический комплекс предназначен для студентов I курса факультета естественных наук, направление подготовки 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия (специалист)», 02.01.00 «Химия (бакалавр)», и «06.03.01 биология» (квалификация (степень) бакалавр). В состав пособия включены: программа и структура курса, система оценки знаний и этические нормы поведения студента, задания для самостоятельной работы, примеры проверочных, контрольных и экзаменационных работ прошлых лет, методические указания к решению задач по всем темам, рекомендованная литература для изучения дисциплины.

Составители:

А.И. Боронин, Д.В. Козлов, Стадниченко А.И., Люлюкин М. Н.,  
Н.В. Куратьева, Л.М. Ковтунова, Д.А. Свинцицкий, А.С. Богомяков.

Рецензент профессор С.В. Коренев

© Новосибирский государственный  
университет, 2021

## 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
6.3. Этические нормы поведения студента	
7. Задания для самостоятельной работы студентов .....	15
8. Контрольные и экзаменационные работы 2013-2017гг.....	35
8.1. Контрольные работы.....	35
8.2. Экзаменационные работы.....	48
9. Методические указания к решению задач.....	55
10. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины.....	68

## Введение

Дисциплина «Физическая химия» относится к базовой части профессионального (специального) цикла ООП по направлению подготовки «020100 химия» (квалификация (степень) бакалавр), «04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия» (квалификация (степень) специалист) и «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 общекультурных компетенций: ОК-6, ОК-14, ОК-15; профессиональных компетенций: ПК-1, ПК-2, ПК-3.

Преподавание дисциплины включает следующие формы организации учебного процесса: лекции, семинарские занятия, самостоятельная работа студента. Предусмотрен текущий (проверочные 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, проверочные работы охватывающие 6 разделов курса, 3 потоковых контрольных работы и экзамен, а также 116 часов самостоятельной работы студентов.

### 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 «020100 химия», 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: «Неорганическая химия», «Органическая химия», «Аналитическая химия», «Координационная химия», «Охрана окружающей среды», «Химические основы жизни», «Химическая термодинамика», «Строение вещества»,

«Химия твердого тела», «Общая химическая технология», «Химическая кинетика», «Супрамолекулярная химия» 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:**
  - *использует основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности, применяет методы математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования (ОК-6);*
  - *умеет работать в коллективе, готов к сотрудничеству с коллегами, способен к разрешению конфликтов и к социальной адаптации (ОК-14);*
  - *обладает способностью в условиях развития науки и техники к критической переоценке накопленного опыта и творческому анализу своих возможностей (ОК-15).*
- **профессиональные компетенции:**
  - *понимает сущность и социальную значимость профессии, основных перспектив и проблем, определяющих конкретную область деятельности (ПК-1);*
  - *владеет основами теории фундаментальных разделов химии (неорганической, аналитической, органической, физической, химии высокомолекулярных соединений, биохимии, химической технологии) (ПК-2);*
  - *обладает способностью применять основные законы химии при обсуждении полученных результатов, в том числе с привлечением информационных баз данных (ПК-3);*

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 в течение семестра предполагается проведение проверочных работ по базовым понятиям. 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 промежуточн. контроль
		Лекции	Семинары	Самост. раб.	Контр. раб.	Экзамен	
<b>1</b>	<b>Часть 1. Строение и состояния вещества</b>						
1.1	Строение и состояние атома	4	8	5			ПР 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			ПР 2
	<i>Всего часть 1</i>	<i>20</i>	<i>39</i>	<i>35</i>	<i>2</i>		<i>КР 1</i>
<b>2</b>	<b>Часть 2. Химический процесс</b>						
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			ПР 3
2.6	Равновесия в растворах электролитов	9	15	10	2		ПР 4,5 КР 2
2.7	Кинетика химических реакций	5	8	4			ПР 6
	<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>	
	<b><i>Всего по курсу</i></b>	<b><i>51</i></b>	<b><i>85</i></b>	<b><i>107</i></b>	<b><i>6</i></b>	<b><i>3</i></b>	<b><i>252</i></b>



## 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  $\text{H}_2^+$ . Молекулярные орбитали. Длина связи. Энергия связи. Двухатомные частицы: ионы и молекулы, состоящие из элементов I–II-го периодов.  $\sigma$ - и  $\pi$ -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. Сопряженные 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 молярных 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 макроскопи-

ческом 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 (одно-сторонние) и обратимые реакции. Кинетическое уравнение. Порядок 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. кон-троль
1	Строение и состояние атома	Атомное ядро. Радиоактивность. Атом водорода	
2	Двухатомные частицы. Химическая связь	Многоэлектронные атомы	
3	Многоатомные частицы. Электрические и магнитные свойства молекул	Двухатомные частицы	
4	Состояния многоатомных частиц. Нековалентные взаимодействия	Многоатомные частицы, геометрия молекул	ПР-1
5	Строение и состояния макроскопических систем	Состояния многоатомных частиц	
6	Физические методы исследования строения вещества	Физические методы исследования строения вещества	
7	Основные характеристики химического процесса	Энергетика химического процесса, энтальпия	ПР-2
8	Термодинамическое описание процесса и фазовых переходов	Энтропия, энергия Гиббса	КР-1
9	Термодинамика растворов. Термодинамика химического процесса	Константа равновесия	ПР-3

10	Кислотно-основные равновесия, гидролиз	Изотерма и изобара химического процесса	
11	Равновесия между труднорастворимыми электролитами и их растворами	Кислоты, основания, гидролиз	ПР-4
12	Окислительно-восстановительные процессы	Растворимость, ПР	КР-2
13	Электродные потенциалы, ЭДС, уравнение Нернста	Окислительно-восстановительные реакции	ПР-5
14	Кинетика химических реакций	Химическая кинетика	
15	Кинетика химических реакций-2	Химическая кинетика	ПР-6
16	Кинетика химических реакций-3	Обобщение материала	
17		Резерв, подготовка к экзамену	КР-3

КР – контрольные работы; ПР – промежуточные проверочные работы.

## 6. Система контроля и оценки знаний студента

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

Курс физической химии состоит из двух частей и разделён на шесть промежуточных проверочных работ:

### *I часть – строение и состояния вещества*

Тема 1. Частицы: атомное ядро; атом; молекула.

Тема 2. Взаимодействия частиц. Макроскопические системы.

### *II часть – химический процесс*

Тема 3. Общая теория химического равновесия.

Тема 4. Равновесия в растворах электролитов: кислотно-основные и гетерогенные равновесия.

Тема 5. Окислительно-восстановительные равновесия. Гальванический элемент.

Тема 6. Кинетика и химический процесс.

Примеры заданий промежуточных проверочных работ приводятся в данном УМК и предлагаются к решению студентами во внеучебное время с последующим очным контролем на практических занятиях преподавателем.

Целью такой самостоятельной работы студента является своевременное усвоение материала 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 проведение проверочных работ во время практических занятий для оценки самостоятельной работы студентов во внеучебное время. Общая сумма баллов за проверочные работы составляет 200 баллов. Текущий контроль также может включать оценку работы студента на семинаре и выполнение им домашних заданий.

**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; § 6–8 сборника задач).

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

## 6.2. Получение оценки за курс

Таким образом, в конце семестра каждый студент получает сумму баллов за Проверочные и Контрольные работы, которая определяет его оценку в семестре и исходную позицию перед экзаменом:

Сумма баллов за ТК (из 200) + ПК (из 2 000)	Оценка
2 200–1 600	Отл.
1 599–1 400	Хор.
1 399–1 050	Удовл.

Студенты имеют возможность получить итоговые оценки за семестр «отлично» и «хорошо» не сдавая экзамен. Для получения оценки – «автомат» студент должен набрать до начала сессии: на "отлично" – «1600 и более» баллов за контрольные работы и работу на семинарах; на "хорошо" – «1400 и более» баллов за контрольные работы и работу на семинарах. 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
3700–2650	Отл.
2649–2350	Хор.
2349–1800	Удовл.

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

### **6.3. Этические нормы поведения студента**

Учащиеся Университета выполняют все необходимые для учебного процесса требования преподавателя. Не допускаются действия, каким-либо образом препятствующие проведению занятия и создающие неудобства для получения знаний другими, такие как свободное перемещение по аудитории во время занятия, употребление пищи, разговоры, в том числе посредством мобильной связи, и т.п. Студенты Университета должны быть пунктуальны и являться на занятия вовремя. Опоздавший студент может не допускаться на занятия, если он не предупредил об этом старосту группы или непосредственно преподавателя.

*Неприемлемы* все виды академической недобросовестности, среди которых:

– списывание и прохождение процедур контроля знаний подставными лицами;

– представление любых по объему готовых учебных материалов (рефератов, курсовых, контрольных, дипломных и других работ), включая Интернет-ресурсы, в качестве результатов собственного труда;

– использование родственных или служебных связей для получения более высокой оценки;

– использовать бумажные носители – учебники, справочники, конспекты, шпаргалки, равно как и средства мобильной связи или иные электронные устройства, без разрешения преподавателя;

- обман преподавателя и неуважительное отношение к нему;
- подделка документов, имеющих прямое или косвенное отношение к обучению в Университете;
- прогулы и опоздания – пропуск учебных занятий или их части без уважительной причины.

Все перечисленные виды академической недобросовестности несовместимы с получением качественного и конкурентоспособного образования, достойного будущей экономической, политической и управленческой элиты России. Студенты, уличенные в недобросовестном поведении при проведении контрольных работ, лишаются права получения оценок автоматом по результатам работы в учебном семестре. О всех зафиксированных фактах недобросовестного поведения студентов уведомляется деканат в письменной форме.

В рамках обеспечения честного проведения процедур контроля успеваемости *преподаватели имеют право:*

- пересаживать учащихся до и во время проведения контрольной работы или экзамена по своему усмотрению;
- требовать от учащихся оставить личные вещи (верхнюю одежду, сумки, рюкзаки) за пределами помещения или в выделенной его зоне;
- требовать сдать на время контрольной или экзамена (или не приносить) средства мобильной связи, рации, музыкальные плееры, ноутбуки, планшеты и т.п.;
- проводить выборочную или всеобщую проверку наличия электронных устройств при помощи бесконтактных средств фиксации электронных устройств;
- удалять из аудитории учащихся, уличенных в нарушении правил проведения контрольной работы/экзамена, с полным или частичным аннулированием результатов;
- проводить устную апелляцию в форме беседы по итогам письменной работы и аннулировать результаты письменной работы в случае неудовлетворительных ответов обучающегося;

Незаслуженно высокие оценки – а в итоге и дипломы НГУ – получаемые недобросовестными учащимися приводят к появлению некомпетентных специалистов, привыкших мошенничать, что подрывает репутацию НГУ. В связи с чем ожидается, что среди преподавателей, студентов и выпускников, родителей студентов будет проводиться политика «нулевой терпимости» к явлениям списывания и



иных мошеннических схем получения незаслуженных оценок.

## 7. Задания для самостоятельной работы студентов

### Тема 1. Частицы: Атомное ядро, атом, молекула

#### Основные понятия

Нуклоны (протон, нейтрон), электрон, позитрон (их масса, заряд, спин). Элемент. Изотоп. Атомный номер. Атомная единица массы. Массовое число. Атомная масса. Дефект массы. Радиоактивный распад ( $\alpha$ - ,  $\beta^-$  и  $\beta^+$ -типа). Период полураспада.

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. Периодическая система элементов (ПС). Ковалентность атомов. Потенциал (энергия) ионизации. Сродство к электрону. Электроотрицательность.

Химическая связь. Ковалентная (полярная, неполярная) и ионная связи. Обменный и донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи. Энергия и длина химической связи. Связывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали (МО),  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи. Энергетические диаграммы МО двухатомных частиц. Кратность (порядок) связи. Структурные формулы многоатомных частиц. Геометрическое строение молекул с точки зрения гибридизации АО и метода отталкивания валентных электронных пар (правила Гиллеспи, дополнение Найхольма). Связывающие и неподелённые электронные пары. Стерическое число. Сопряжение. Дипольный момент. Степень окисления.

#### Задания для самостоятельной работы

1. Сколько протонов, нейтронов и электронов в молекуле: а)  $\text{SiD}_4$ ; б)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; в)  $\text{HNO}_3$ ; г)  $\text{HClO}_4$ ?

2. Посчитать количество  $p$ ,  $n$  и  $\bar{e}$ , содержащихся в: а) одной частице  $^{34}\text{S}_2^{18}\text{O}_5^{2-}$ ; б) одной частице  $^{30}\text{Si}^{17}\text{O}_4^{4-}$ ; в) одной частице  $^{55}\text{Mn}^{16}\text{O}_4^-$ ; г) 8.2 гр. вещества  $^{31}\text{P}^{18}\text{O}^{35}\text{Cl}_3$ ; д) в 1 гр. вещества  $\text{D}_2^{32}\text{S}^{18}\text{O}_4$ ; е) в 4.3 гр. вещества  $^{23}\text{Na}^{27}\text{Al}^{18}\text{O}_2$ .

3. Анион  $\text{ЭO}_4^{2-}$  содержит 68 электронов. Определить Э и Посчитать количество  $p$ ,  $n$  и  $\bar{e}$  в частице  $\text{КНЭO}_4$ .

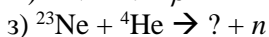
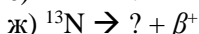
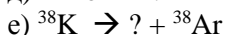
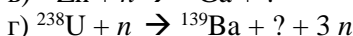
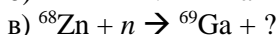
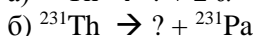
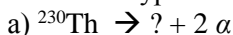
4. Анион  $\text{ЭО}_3^{2-}$  содержит 40 электронов. Определить Э и Посчитать количество  $p$ ,  $n$  и  $\bar{e}$  в частице  $\text{Na}_2\text{ЭО}_3$ .

5. Анион  $\text{Э}_2\text{О}_7^{2-}$  содержит 106 электронов. Определить Э и Посчитать количество  $p$ ,  $n$  и  $\bar{e}$  в частице  $\text{ЭО}_4^{2-}$ .

6. Анион  $\text{ЭО}_4^-$  содержит 58 электронов. Определить Э и Посчитать количество  $p$ ,  $n$  и  $\bar{e}$  в частице  $\text{КЭО}_4$ .

7. Путем комбинации ядерных реакций превратить свинец в золото.

8. Написать уравнения ядерных реакций:



9. Написать уравнение ядерной реакции, определить период полураспада указанного изотопа, если известно, что его количество уменьшается на  $x\%$  за  $n$  времени:

а)  $^{62}\text{Fe} = \beta^+ + ?$ . Изотоп  $^{62}\text{Fe}$ ,  $x = 25\%$ ,  $n = 250$  дней

б)  $^{44}\text{Ca} + \beta^+ = ?$ . Изотоп  $^{44}\text{Ca}$ ,  $x = 10\%$ ,  $n = 2.5$  года.

в)  $^{60}\text{Mn} = \alpha + ?$ . Изотоп  $^{60}\text{Mn}$ ,  $x = 75\%$ ,  $n = 1250$  лет.

г)  $^{39}\text{Cl} = 2\beta^+ + ?$ . Изотоп  $^{39}\text{Cl}$ ,  $x = 60\%$ ,  $n = 40$  часов.

10. Написать краткую и полную электронную конфигурацию для основного состояния частицы и определить сколько электронов в указанной частице соответствуют указанному значению квантового числа:

а)  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $m_l = +1$ ;

б)  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $l = 1$ ;

в)  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $n = 2$ ?

11. Написать краткие электронные конфигурации для:

а) Ga, Fe и  $\text{Fe}^{2+}$ ;

б) As, V и  $\text{V}^{3+}$ .

12. Определить количество разрешенных электронных состояний для следующих наборов квантовых чисел (все возможные наборы должны быть приведены):

а) (13, ..., 0, ...)

- б) (7, 3, ..., -1/2)
- в) (4, ..., -1, ...)
- г) (54, 23, 12, ...)
- д) (17, ..., -15, ...)
- е) (3, ..., -2, +1/2)
- ж) (5, ..., -4, ...)
- е) (3, 2, ..., ...)

**13.** Привести полные и краткие электронные конфигурации для следующих частиц:  $\text{Nb}^{2+}$ ,  $\text{Te}^-$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ge}^{2-}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Co}^+$ ,  $\text{Kr}^+$ ,  $\text{U}$ . Определить число неспаренных электронов.

**14.** Изобразить энергетическую диаграмму МО для частицы а)  $\text{OF}^+$ , б)  $\text{CN}^+$ . Как изменится длина и порядок связи при присоединении  $e^-$  к частице?

**15.** Изобразить энергетическую диаграмму МО для частицы а)  $\text{BC}^-$ , б)  $\text{BeC}^-$ . Как изменится длина и кратность связи при отрыве  $e^-$  от частицы?

**16.** Изобразить диаграммы МО для частиц: а)  $\text{B}_2$  и  $\text{BN}$ ; б)  $\text{CN}^-$  и  $\text{CN}^+$ ; в)  $\text{O}_2$  и  $\text{OF}$ . Сравнить длину связи для полученных частиц. Какие из этих частиц диамагнитные, а какие парамагнитные?

**17.** Изобразить диаграммы МО для  $\text{VO}$ ,  $\text{VO}^+$ ,  $\text{VO}^-$ . Определить кратность связи и расположить частицы в порядке увеличения длины связи.

**18.** Молекула  $\text{AlN}$  парамагнитна. Изобразите диаграммы МО для частиц  $\text{AlN}$  и  $\text{AlN}^+$ . Какая из этих частиц имеет большую энергию диссоциации?

**19.** Изобразить диаграмму МО частицы  $\text{NCl}$  ( $I_{\text{N}} = 14.5$  эВ,  $I_{\text{Cl}} = 13$  эВ). Расположить в порядке увеличения длины связи частицы  $\text{NCl}$ ,  $\text{NCl}^+$  и  $\text{NCl}^-$ .

**20.** Определить геометрическое строение молекул  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{TeF}_4$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{NBr}_3$ ,  $\text{SF}_4$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{IF}_5$ . Указать для каких молекул  $\text{DM} \neq 0$ .

**21.** Определить степени окисления всех атомов, ковалентность, стericкое и координационное числа для центрального атома, геометрию молекулы, геометрию расположения электронных пар, а также наличие/отсутствие дипольного момента для следующих частиц:  $\text{ClF}_7$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{BiH}_3$ ,  $\text{XeOF}_4$ ,  $\text{SeCl}_3$ ,  $\text{BH}_2^+$ ,  $\text{SiH}_3^-$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{PH}_2^+$ ,  $\text{TeO}_3$ ,  $\text{CF}_3^-$ .

22. Какова геометрия частиц  $\text{XeO}_4$ ,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{XeOF}_4$ ,  $\text{XeO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{SF}_4^{2+}$ ,  $\text{PF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_3$ ,  $\text{ClO}_3^+$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{SeF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SeO}_3^{2-}$ ,  $\text{NSF}_3$ ?

### Пример проверочной работы №1 (30 баллов).

1. Сколько протонов, нейтронов и электронов в молекуле  $\text{AlBr}_3$ ?
2. Путем комбинации ядерных реакций превратите свинец в золото.
3. Напишите краткую и полную электронную конфигурацию для основного состояния частицы  $\text{Cr}^{3+}$ . Сколько электронов с  $l = 2$ ?
4. Как изменится длина и кратность связи при присоединении  $e^-$  к молекуле  $\text{N}_2$ ? Изобразить энергетическую диаграмму МО для молекулы  $\text{N}_2^-$ .
5. Определить степени окисления всех атомов, ковалентность, стерическое и координационное числа для центрального атома, геометрию молекулы, геометрию расположения электронных пар, а также наличие/отсутствие дипольного момента для следующих частиц:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{IF}_3$ ,  $\text{PH}_3$ .

## Тема 2. Взаимодействия частиц

### 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 (ориентационное, индукционное, дисперсионное). Водородная связь.

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

### Задания для самостоятельной работы

1. Найти энергию электрона *во втором возбуждённом состоянии* для частицы  $\text{Li}^{2+}$ .
2. Найти энергию электрона *в первом возбуждённом состоянии* для частицы  $\text{He}^+$ .
3. Найти энергию электрона для частицы:
  - а)  $\text{B}^{4+}$  в состоянии с  $n = 3$ ;
  - б)  $\text{H}$  в состоянии с  $n = 5$ .
4. Сравните энергии электрона (количественно) в основном состоянии для ионов  $\text{Li}^{2+}$  и  $\text{Be}^{3+}$ .
5. К каким процессам относятся характеристики Потенциал ионизации и Средство к электрону? Поясните на примере атома S, Na, Si, Br.
6. Найти изменение энергии в реакции и построить энергетическую диаграмму:
  - а)  $\text{H}_2 + \text{He}^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{H} + \text{He}$ , если  $D_{(\text{H}_2)} = 4.5$  эВ,  $I_{1(\text{He})} = 24.6$  эВ,  $I_{2(\text{He})} = 54.4$  эВ;
  - б)  $\text{Cl}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl} + \text{Cl}^-$ , если  $D_{(\text{Cl}_2)} = 4.5$  эВ,  $E_{(\text{Cl})} = -3.6$  эВ,  $I_{1(\text{Cl})} = 13$  эВ.
  - в)  $\text{HCl} + \text{Na} \rightarrow \text{H} + \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ , если  $D_{(\text{HCl})} = 4.4$  эВ,  $E_{(\text{Cl})} = -3.6$  эВ,  $I_{1(\text{Cl})} = 13$  эВ,  $E_{(\text{Na}^+)} = -5.14$  эВ
  - г)  $\text{H}_2 + \text{F} \rightarrow \text{H}^+ + \text{H} + \text{F}^-$ , если  $D_{(\text{H}_2)} = 4.5$  эВ,  $E_{(\text{F})} = -3.5$  эВ,  $I_{1(\text{F})} = 17.4$  эВ
7. Рассчитать  $\lambda$  перехода при релаксации (перехода в основное состояние)  $\text{He}^+$  из состояния  $3s$ .
8. Ароматическое соединение  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}_2$  в спектре ПМР дает 2 сигнала. Известно, что это соединение не обладает дипольным моментом. Изобразить структурную формулу соединения и найти соотношение интенсивностей сигналов в спектре ПМР.
9. Соединение  $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$  имеет дипольный момент  $2,2D$ . В УФ спектре этого соединения содержится полоса поглощения, соответствующая  $\pi\text{-}\pi^*$  переходу. Учитывая, что связь C-H является неполярной, а дипольный момент C-F равен  $2,2D$ . Изобразить структурную формулу и ПМР спектр этого соединения.

- 10.** Установить строение соединения состава  $C_8H_8Cl_2$ , если в спектре ПМР наблюдается 2 сигнала с соотношением интенсивностей 1:3 и ДМ = 0.
- 11.** Установить строение соединения состава  $C_9H_{18}O_2$ , если в спектре ПМР наблюдается 2 сигнала с соотношением интенсивностей 1:1.
- 12.** Установить строение соединения состава  $C_4H_8O_2$ , если в спектре ПМР наблюдается 1 сигнал.
- 13.** Установить строение ароматического соединения состава  $C_{10}H_{14}$ , если в спектре ПМР наблюдается 3 сигнала с соотношением интенсивностей 2:2:3.
- 14.** Ароматическое соединение состава  $C_{14}H_{16}$  имеет в спектре ПМР 2 сигнала с соотношением интенсивностей 3 : 1. Какова его структурная формула, если известно, что дипольный момент соединения равен нулю?
- 15.** ПМР спектр кислородсодержащего органического соединения  $C_nH_mO$  ( $M_r = 46$  г/моль) состоит из одной линии. Установить структурную формулу этого соединения.
- 16.** Серусодержащее органическое соединение  $C_nH_mS$  имеет плотность по воздуху 1.655. В спектре ПМР 2 сигнала с соотношением интенсивностей 1 : 3. Установить структурную формулу этого соединения.
- 17.** Ароматическое соединение состава  $C_nH_mF_2$  с молярной массой 142 г/моль имеет в спектре ПМР 2 сигнала. Изобразить структурную формулу соединения и найти соотношение интенсивностей сигналов в спектре ПМР, если известно, что оно не обладает дипольным моментом.
- 18.** Определите число поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы для молекул:  $XeO_2$ ,  $BeCl_2$ ,  $H_2O$ ,  $ClCN$ ,  $CS_2$ ,  $NH_3$ ,  $SO_2$ ,  $HCN$ .
- 19.** Число микросостояний одной частицы увеличилось в 5 раз. Рассчитать изменение энтропии для системы, содержащей 2 моля частиц.
- 20.** При изохорном процессе число микросостояний одной частицы возросло от 2 до 6. Определить изменение молярной энтропии для системы частиц.

21. Рассчитать изменение молярной энтропии, если число микросостояний, приходящееся на одну молекулу, уменьшилось в 8 раз.
22. Найти изменение энтропии для системы, содержащей 3 моль частиц, если число микросостояний, приходящееся на одну молекулу, уменьшилось с 10 до 3.
23. Найти  $\Delta U$ ,  $\Delta S$ ,  $Q$  для изотермического расширения 2 моль  $\text{NH}_3$  в 3 раза. Колебательной составляющей теплоёмкости пренебречь.  $T=300\text{ K}$ .
24. Рассчитать  $\Delta U$ ,  $\Delta S$ ,  $Q$  для изобарного сжатия 3 моль  $\text{CO}_2$  в 3 раза. Вкладом колебательных степеней свободы в теплоёмкость пренебречь.  $T_1=300\text{ K}$
25. Найти  $\Delta U$ ,  $\Delta S$ ,  $Q$  для изохорного нагревания 2 моль идеального газа от 100 до 250 К. Колебательной составляющей теплоёмкости пренебречь
26.  $\Delta U$  для процесса изобарного расширения 2 моль газообразного  $\text{HCl}$  в 2 раза равно 415.5 Дж. Найти  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $Q$ .  $T_1=300\text{ K}$ .
27. Для изобарного нагревания 1 моль газа X от 600К до 601К требуется теплота в количестве 20,775 Дж. Определить является ли газ двух или одноатомным.
28. Рассчитать изменение внутренней энергии  $\Delta U$ , энтропии  $\Delta S$  и энтальпии  $\Delta H$  при изобарном нагревании от 300 К до 600К двух молей одноатомного газа с последующим изотермическим сжатием в 10 раз.

### Пример проверочной работы №2 (30 баллов).

1. Найти энергию электрона во втором возбуждённом состоянии для частицы  $\text{Li}^{2+}$ .
2. Установить строение соединения состава  $\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_2$ , если в спектре ПМР наблюдается 2 сигнала с соотношением интенсивностей 1:3 и ДМ = 0.
3. Рассчитать  $\Delta U$ ,  $\Delta S$ ,  $Q$  для изобарного сжатия 3 моль  $\text{CO}_2$  в 3 раза. Вкладом колебательных степеней свободы в теплоёмкость пренебречь.  $T_1 = 300 \text{ K}$ .

### Тема 3. Общая теория химического равновесия

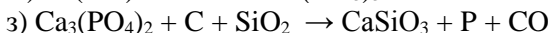
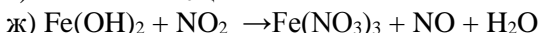
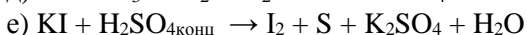
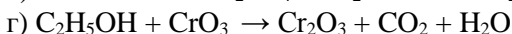
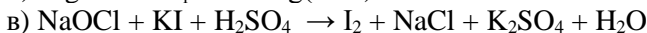
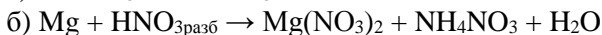
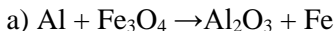
#### Основные понятия

*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 функции образования ( $\Delta H_f^\circ$ ,  $\Delta G_f^\circ$ ). 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.

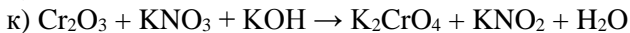
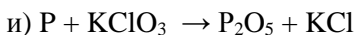
*Термодинамические свойства идеальных растворов.* Компонент, химический потенциал компонента. Правило фаз Гиббса. Фазовые диаграммы однокомпонентных систем. Фазовые равновесия растворов. Законы Рауля и Генри. Понижение точки замерзания и повышение точки кипения растворов. Осмотическое давление.

#### Задания для самостоятельной работы

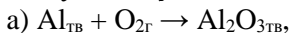
1. Расставить стехиометрические коэффициенты в следующих реакциях:



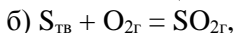




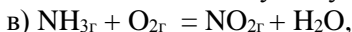
2. Найти предельные значения химической переменной для реакций в следующих условиях:



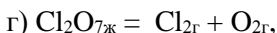
если  $v^0(Al) = 2$  моль,  $v^0(O_2) = 3$  моль и  $v^0(Al_2O_3) = 2$  моль. Найти количества веществ для случая  $\xi = -0,5$ ;



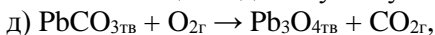
если  $v^0(S) = 1$  моль,  $v^0(O_2) = 3$  моль и  $v^0(SO_2) = 2$  моль. Найти количества веществ для случая  $\xi = 0,05$ ;



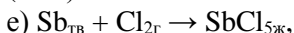
если  $v^0(NH_3) = 2$  моль,  $v^0(O_2) = 1$  моль и  $v^0(NO_2) = 4$  моль,  $v^0(H_2O) = 10$  моль. Найти количества веществ для случая  $\xi = -1$ ;



если  $v^0(Cl_2) = 3$  моль,  $v^0(O_2) = 5$  моль и  $v^0(Cl_2O_7) = 1$  моль. Найти количества веществ для случая  $\xi = 0,3$ .



если  $v^0(PbCO_3) = 2$  моль,  $v^0(O_2) = 5$  моль и  $v^0(Pb_3O_4) = 2$  моль,  $v^0(CO_2) = 7$  моль. Найти количества веществ для случая  $\xi = -0,05$



если  $v^0(Sb) = 1$  моль,  $v^0(Cl_2) = 10$  моль и  $v^0(SbCl_5) = 4$  моль. Найти количества вещества для случая  $\xi = -0,7$ .

3. Рассчитать тепловой эффект, изменение энтропии и энергии Гиббса при 298 К и  $p = 1$  атм для реакций:

а)  $Cr + Cl_2 = CrCl_3$ , если  $\Delta H_{f,298}^0(CrCl_3) = -556.47$  кДж/моль,  $S_{298}^0(Cr) = 23.64$  Дж/(моль К),  $S_{298}^0(Cl_2) = 222.98$  Дж/(моль К),  $S_{298}^0(CrCl_3) = 123.01$  Дж/(моль К);

б)  $Ga + O_2 = Ga_2O_3$ , если  $\Delta H_{f,298}^0(Ga_2O_3) = -1089.10$  кДж/моль,  $S_{298}^0(Ga) = 41.09$  Дж/(моль К),  $S_{298}^0(O_2) = 205.04$  Дж/(моль К),  $S_{298}^0(Ga_2O_3) = 84.98$  Дж/(моль К);

в)  $NO_2 + O_2 = N_2O_5$ , если  $\Delta H_{f,298}^0(NO_2) = -556.47$  кДж/моль,  $\Delta H_{f,298}^0(N_2O_5) = 13.30$  кДж/моль,  $S_{298}^0(NO_2) = 240.06$  Дж/(моль К),  $S_{298}^0(O_2) = 205.04$  Дж/(моль К),  $S_{298}^0(N_2O_5) = 355.65$  Дж/(моль К);

г)  $Cl_2 + O_2 = ClO_2$ , если  $\Delta H_{f,298}^0(ClO_2) = 104.60$  кДж/моль,  $S_{298}^0(ClO_2) = 257.02$  Дж/(моль К),  $S_{298}^0(O_2) = 205.04$  Дж/(моль К),  $S_{298}^0(Cl_2) = 222.98$  Дж/(моль К);

Возможно ли протекание данных реакций в стандартных условиях?

4. Для реакции  $\text{H}_{2\text{г}} + \text{Cl}_{2\text{г}} = 2\text{HCl}_{\text{г}}$  при  $T = 350 \text{ К}$  константа равновесия  $K_p$  равна 4. Сосуд ( $V = 3 \text{ л}$ ) заполнили 0,1 моль  $\text{H}_2$ , 0,1 моль  $\text{HCl}$  и 0,2 моль  $\text{Cl}_2$ . Найти состав и значение химической переменной после установления равновесия.

5. Для реакции  $2\text{C}_{\text{тв}} + \text{O}_{2\text{г}} = 2\text{CO}_{\text{г}}$   $K_p = 2$  при  $T = 300 \text{ К}$ . В сосуде ( $V = 4 \text{ л}$ ) поместили по 0,1 моль всех компонентов. Найти состав и значение химической переменной после установления равновесия.

6. Для реакции  $2\text{S}_{(\text{тв})} + 2\text{O}_{2\text{г}} = 2\text{SO}_{2\text{г}}$   $K_p = 3$  при  $T = 298 \text{ К}$ . Найти состав и значение химической переменной после установления равновесия, если в сосуде ( $V = 3 \text{ л}$ ) содержалось по 0,2 моль всех веществ.

7. Для реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_{2(\text{тв})} = 2\text{HI}$   $K_p = 1$  при  $T = 400 \text{ К}$ . Найти состав и значение химической переменной после установления равновесия, если в сосуде ( $V = 3 \text{ л}$ ) содержалось по 0,2 моль всех веществ.

8. Для реакции  $\text{A}_{2\text{тв}} + 2\text{B}_{\text{г}} \rightarrow 2\text{AB}_{\text{тв}}$  при 1000 К известно, что  $\Delta_r G^\circ_{1000} = -RT \ln 4$ . В предварительно вакууммированный сосуд ( $V = 8,2 \text{ л}$ ) поместили 0,3 моль  $\text{A}_2$ , 0,1 моль  $\text{B}$  и 0,3 моль  $\text{AB}$ . Определить  $\Delta_r G_{1000}$ ,  $\Delta_r G^\circ_{1000}$  и равновесный состав в молях.

9. Для реакции  $\text{A}_{2\text{г}} + 2\text{B}_{\text{тв}} \rightarrow 2\text{AB}_{\text{тв}}$  при 1000 К известно, что  $\Delta_r G^\circ_{1000} = -RT \ln 9$ . В предварительно вакууммированный сосуд ( $V = 8,2 \text{ л}$ ) поместили 0,3 моль  $\text{A}_2$ , 0,1 моль  $\text{B}$  и 1 моль  $\text{AB}$ . Определить  $\Delta_r G_{1000}$ ,  $\Delta_r G^\circ_{1000}$  и равновесный состав в молях.

10. Для реакции  $\text{A}_{2\text{тв}} + 2\text{B}_{\text{г}} \rightarrow 2\text{AB}_{\text{г}}$  при 1000 К известно, что  $\Delta_r G^\circ_{1000} = 0$ . В предварительно вакууммированный сосуд ( $V = 8,2 \text{ л}$ ) поместили 0,3 моль  $\text{A}_2$ , 0,1 моль  $\text{B}$  и 0,3 моль  $\text{AB}$ . Определить  $\Delta_r G_{1000}$ ,  $\Delta_r G^\circ_{1000}$  и равновесный состав в молях.

11. Найти молярную концентрацию растворенных веществ, если осмотическое давление раствора, содержащего:

- а)  $\text{BaCl}_2$  равно 9 атм при 366 К
- б)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  равно 0,25 атм при 313 К
- в)  $\text{AlBr}_3$  равно 8 атм при 400 К;
- г)  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  (сахароза) равно 4,2 атм при 350 К;
- д)  $\text{CH}_3\text{OH}$  равно 30,2 атм при 298 К
- е)  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  равно 3 атм при 370 К.

12. Для реакции  $\text{CuO}_{\text{тв}} + 2\text{HCl}_{\text{г}} = \text{CuCl}_{2\text{тв}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{г}}$  известны значения изобарной теплоемкости  $C_{p,298}^\circ(\text{CuO}) = 42,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ ,  $C_{p,298}^\circ(\text{HCl}_{\text{г}}) = 29,14 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ ,  $C_{p,298}^\circ(\text{CuCl}_{2\text{тв}}) = 71,88 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ ,  $C_{p,298}^\circ$

$(\text{H}_2\text{O}_g) = 33,61 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ . Рассчитать:

а) Энтальпию реакции при температуре 398 К, если известно, что изменения стандартных энтальпий компонентов равны  $\Delta \text{H}^\circ_{f,298}(\text{CuO}) = -162 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta \text{H}^\circ_{f,298}(\text{HCl}_g) = -92,31 \text{ кДж/моль}$ ;  $\Delta \text{H}^\circ_{f,298}(\text{CuCl}_{2\text{ТВ}}) = -205,85 \text{ кДж/моль}$ ;  $\Delta \text{H}^\circ_{f,298}(\text{H}_2\text{O}_g) = -241,81 \text{ кДж/моль}$ , а теплоемкость не зависит от температуры;

б) Энтропию реакции при температуре 398 К, если известно, что стандартная энтропия компонентов реакции равны  $S^\circ_{p,298}(\text{CuO}) = 42,63 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ ,  $S^\circ_{p,298}(\text{HCl}_g) = 186,79 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ ,  $S^\circ_{p,298}(\text{CuCl}_{2\text{ТВ}}) = 108,07 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ ,  $S^\circ_{p,298}(\text{H}_2\text{O}_g) = 188,72 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ , а теплоемкость не зависит от температуры.

в) Константу равновесия при температуре 298К, направление химической реакции и равновесный состав если в начальный момент времени в сосуд объемом 24,4 литра при стандартных условиях поместили по 1 молю каждого компонента реакции.;

**13.** Для реакции  $\text{CaCl}_{2\text{ТВ}} + \text{CO}_{2g} + \text{H}_2\text{O}_g = \text{CaCO}_{3\text{ТВ}} + 2\text{HCl}_g$  известны значения изобарной теплоемкости  $C^\circ_{p,298}(\text{CaCl}_{2\text{ТВ}}) = 72,52 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ ,  $C^\circ_{p,298}(\text{CO}_{2g}) = 37,11 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ ,  $C^\circ_{p,298}(\text{HCl}_g) = 29,14 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ ,  $C^\circ_{p,298}(\text{CaCO}_{3\text{ТВ}}) = 83,47 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ ,  $C^\circ_{p,298}(\text{H}_2\text{O}_g) = 33,61 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ . Рассчитать:

а) изменение энтальпии реакции при температуре 398 К, если известно, что изменения стандартных энтальпий компонентов равны  $\Delta \text{H}^\circ_{f,298}(\text{CaCl}_{2\text{ТВ}}) = -795,92 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta \text{H}^\circ_{f,298}(\text{CO}_{2g}) = -393,51 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta \text{H}^\circ_{f,298}(\text{HCl}_g) = -92,31 \text{ кДж/моль}$ ;  $\Delta \text{H}^\circ_{f,298}(\text{CaCO}_{3\text{ТВ}}) = -1206,83 \text{ кДж/моль}$ ;  $\Delta \text{H}^\circ_{f,298}(\text{H}_2\text{O}_g) = -241,81 \text{ кДж/моль}$ , а теплоемкость не зависит от температуры;

б) изменение энтропии реакции при температуре 398 К, если известно, что стандартная энтропия компонентов реакции равны  $S^\circ_{p,298}(\text{CaCl}_{2\text{ТВ}}) = 108,37 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ ,  $S^\circ_{p,298}(\text{CO}_{2g}) = 213,66 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ ,  $S^\circ_{p,298}(\text{HCl}_g) = 186,79 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ ,  $S^\circ_{p,298}(\text{CaCO}_{3\text{ТВ}}) = 91,71 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ ,  $S^\circ_{p,298}(\text{H}_2\text{O}_g) = 188,72 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ , а теплоемкость не зависит от температуры.

в) определить направление химической реакции и равновесный состав при 298К, если в начальный момент времени в сосуд объемом 24,4 литра при стандартных условиях поместили по 2 моля  $\text{CaCl}_{2\text{ТВ}}$ ,  $\text{CO}_{2g}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_g$  и по 3 моля  $\text{CaCO}_{3\text{ТВ}}$ ,  $\text{HCl}_g$ .

**14.** Для реакции  $2\text{NO}_g + \text{O}_{2g} \rightarrow 2\text{NO}_{2g}$  константа равновесия равна  $K_{p,298}$

$= 2,4 \cdot 10^{12}$ . Рассчитать при какой температуре константа равновесия увеличится в два раза, если  $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{NO}_g) = 91,26$  кДж/моль,  $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{NO}_{2g}) = 54,19$  кДж/моль. Считать, что  $\Delta_r H$  не зависит от температуры.

**15.** Для реакции  $2\text{H}_2\text{O}_{2ж} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_ж + \text{O}_{2g}$  константа равновесия равна  $K_{p,298} = 8,6 \cdot 10^{40}$ . Как изменится константа разложения перекиси водорода при увеличении температуры на  $100^{\circ}\text{C}$ .  $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{2ж}) = -187,86$  кДж/моль,  $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_ж) = -285,83$  кДж/моль. Считать, что  $\Delta_r H$  не зависит от температуры.

**16.** Определить температуру фазового перехода  $\text{HNO}_{3ж} \rightarrow \text{HNO}_{3г}$ , если известно, что  $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{HNO}_{3ж}) = -173,00$  кДж/моль,  $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{HNO}_{3г}) = -133,91$  кДж/моль;  $\Delta S_{f,298}^{\circ}(\text{HNO}_{3ж}) = 156,16$  Дж/моль·К,  $\Delta S_{f,298}^{\circ}(\text{HNO}_{3г}) = 266,78$  Дж/моль·К. Считать, что энтальпия и энтропия реакции не зависят от температуры.

**17.** Известно, что энтальпия плавления  $\text{NaOH}_{тв} \rightarrow \text{NaOH}_{ж}$  при температуре плавления  $595\text{K}$  равна  $6,36$  кДж/моль. Найти  $S_{f,595}^{\circ}(\text{NaOH}_{ж})$ , если  $S_{f,298}^{\circ}(\text{NaOH}_{тв}) = 64,43$  Дж/моль·К, а  $C_{p,298}^{\circ}(\text{NaOH}_{тв}) = 59,66$  Дж/моль·К.

**18.** Известно, что энтальпия плавления  $\text{PbCl}_{2тв} \rightarrow \text{PbCl}_{2ж}$  при температуре плавления  $768\text{K}$  равна  $23,85$  кДж/моль. Найти  $S_{f,595}^{\circ}(\text{PbCl}_{2ж})$ , если  $S_{f,298}^{\circ}(\text{PbCl}_{2тв}) = 135,98$  Дж/моль·К, а  $C_{p,298}^{\circ}(\text{PbCl}_{2тв}) = 76,99$  Дж/моль·К.

### Пример проверочной работы №3 (30 баллов).

**1.** Для реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_{2(тв)} = 2\text{HI}$   $K_p = 1$  при  $T = 400\text{K}$ . Найти состав и значение химической переменной после установления равновесия, если в сосуде ( $V = 3\text{л}$ ) содержалось по  $0,2$  моль всех веществ.

**2.** Для реакции  $\text{CuO}_{тв} + 2\text{HCl}_g = \text{CuCl}_{2тв} + \text{H}_2\text{O}_g$  известны значения изобарной теплоемкости  $C_{p,298}^{\circ}(\text{CuO}) = 42,31$  Дж/моль·К,  $C_{p,298}^{\circ}(\text{HCl}_g) = 29,14$  Дж/моль·К,  $C_{p,298}^{\circ}(\text{CuCl}_{2тв}) = 71,88$  Дж/моль·К,  $C_{p,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_g) = 33,61$  Дж/моль·К. Рассчитать энтальпию реакции при температуре  $398\text{K}$ , если известно, что изменения стандартных энтальпий компонентов равны  $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CuO}) = -162$  кДж/моль,  $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{HCl}_g) = -92,31$  кДж/моль;  $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CuCl}_{2тв}) = -205,85$  кДж/моль;  $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_g) = -241,81$  кДж/моль, а теплоемкость не зависит от температуры.

**3.** Определить стандартную энтальпию реакции, константа равнове-

сия которой при повышении температуры с 400 до 410 К увеличивается в 2 раза.

#### Тема 4. Равновесие в растворах

##### Основные понятия

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

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

##### Задания для самостоятельной работы

1. Рассчитать  $pH$ , степень диссоциации  $\alpha$  и осмотическое давление для:
  - а) 0,2М раствора  $HA$  ( $K_a = 10^{-4}$ );
  - б)  $10^{-2}$ М раствора  $BOH$  ( $K_b = 10^{-3}$ );
  - в)  $10^{-3}$ М раствора  $NH_3$  ( $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$ );
  - г)  $10^{-9}$ М раствора  $KOH$ ;
  - д) 0,5М раствора  $HIO_3$  ( $K_a = 1,7 \cdot 10^{-1}$ );
  - е)  $10^{-6}$ М раствора  $HCOOH$  ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-4}$ ).
3. Осмотическое давление  $10^{-2}$  М раствора  $BOH$  равно 0,2676 атм при 298 К. Найти  $pH$ ,  $K_b$  и степень диссоциации  $\alpha$ .
4. Осмотическое давление  $10^{-1}$ М раствора кислоты  $HA$  равно 2,68 атм при 298К. Найти  $pH$ ,  $K_a$  и степень диссоциации  $\alpha$ .
5. Рассчитать  $pH$ , степень диссоциации  $\alpha$  и осмотическое давление для  $10^{-2}$ М раствора  $BOH$  ( $K_b = 10^{-4}$ ).
6. Рассчитать  $pH$ , степень диссоциации  $\alpha$  и осмотическое давление для 1М раствора  $HA$  ( $K_a = 10^{-6}$ ).
7.  $pH$  0,1М раствора  $NaBrO$  равен 10,33. Найти  $K_a$   $HBrO$  и степень гидролиза  $NaBrO$ .
8.  $pH$  0,01М раствора  $NH_4NO_3$  равен 5,63. Найти  $K_{bNH_4^+/NH_3}$  и степень гидролиза нитрата аммония.
9. Найти  $K_a$  ( $HBrO$ ) и степень гидролиза  $CsBrO$ , если в 0,0046 М растворе  $CsBrO$  молекул  $[HBrO]$  в 100 раз меньше  $[Cs^+]$ .
10. Найти  $K_b(NH_3OH^+/NH_2OH)$  и степень гидролиза  $NH_3OHCl$ , если

в 0,0112M растворе  $\text{NH}_3\text{OHCl}$  частиц  $\text{NH}_2\text{OH}$  в 10 раз меньше, чем ионов  $\text{Cl}^-$ .

**11.** Раствор с концентрацией 0,01M слабой кислоты  $\text{HA}$  имеет  $\text{pH} = 3,4$ . Определить  $\text{pH}$  раствора, полученного сливанием 1 л раствора, содержащего 0,02 моль/л кислоты  $\text{HA}$ , и 1 л раствора, содержащего 0,01 моль/л  $\text{LiOH}$ .

**12.** Раствор с концентрацией 0,1M слабой кислоты  $\text{HA}$  имеет  $\text{pH} = 4$ . Определить  $\text{pH}$  раствора, полученного сливанием 1 л раствора, содержащего 0,15 моль/л кислоты  $\text{HA}$ , и 0,5 л раствора, содержащего 0,6 моль/л  $\text{NaOH}$ .

**13.** Растворимость  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  в воде  $1,3 \cdot 10^{-8}\text{M}$ . Найти растворимость  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  в буферном растворе с  $\text{pH} = 10$ .

**14.** Насыщенный раствор  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  имеет  $\text{pH} = 12,05$ . Найти растворимость  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в буферном растворе с  $\text{pH} = 13$

**15.** Найти растворимость  $\text{Be}(\text{OH})_2$  в воде, если в буферном растворе с  $\text{pH} = 12$  его растворимость  $2,7 \cdot 10^{-6}\text{M}$ .

**16.** Растворимость  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  в буферном растворе с  $\text{pH} = 10$  равна  $1,0 \cdot 10^{-7}\text{M}$ . Найти растворимость  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  в воде.

**17.** Осмотическое давление насыщенного водного раствора  $\text{AgIO}_3$  равно  $9,14 \cdot 10^{-3}$  атм при 298 К. Найти растворимость  $\text{AgIO}_3$  в воде и 0,1 М растворе  $\text{AgNO}_3$ .

**18.** Осмотическое давление насыщенного водного раствора  $\text{CuCl}$  равно  $4,89 \cdot 10^{-2}$  атм при 298 К. Найти растворимость  $\text{CuCl}$  в воде и 0,01 М растворе  $\text{HCl}$ .

**19.** Осмотическое давление насыщенного водного раствора  $\text{MnCO}_3$  равно  $1,45 \cdot 10^{-3}$  атм при 298 К. Найти растворимость  $\text{MnCO}_3$  в воде и 0,01 М растворе  $\text{MnCl}_2$ .

**20.** Осмотическое давление насыщенного водного раствора  $\text{PbI}_2$  равно  $9,90 \cdot 10^{-2}$  атм при 298 К. Найти растворимость  $\text{PbI}_2$  в воде и 0,1 М растворе  $\text{HI}$ .

**21.** В 1 литр кислого раствора добавили по 0,003 моль трудно растворимых гидроксидов  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  ( $K_L = 1,9 \cdot 10^{-13}$ ) и  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  ( $K_L = 1,2 \cdot 10^{-16}$ ). После установления равновесия  $\text{pH}$  раствора оказался равен 8,0. Определить концентрации ионов  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  в равновесном растворе.

22. В 1 литр кислого раствора добавили по 0,05 моль трудно растворимых гидроксидов  $\text{Be}(\text{OH})_2$  ( $K_L = 2,7 \cdot 10^{-10}$ ) и  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  ( $K_L = 2,3 \cdot 10^{-17}$ ). После установления равновесия pH раствора оказался равен 9,0. Определить концентрации ионов  $\text{Be}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  в равновесном растворе.

#### Пример проверочной работы №4 (40 баллов).

1. Осмотическое давление 0,1М раствора кислоты HA равно 2,61 атм. Найти  $K_a$  кислоты и определите pH раствора.
2. Определить pH растворов, полученных смешиванием:
  - а) 100 мл 0,1М HCl и 900 мл воды;
  - б) 100 мл 0,1М HOAc ( $K_a = 1,7 \cdot 10^{-5}$ ) и 900 мл воды;
  - в) 400 мл 0,1М HA ( $K_a = 1 \cdot 10^{-5}$ ) и 600 мл 0,05М NaOH
3. Определить  $K_a$  кислоты HL, если pH 0,1М раствора соли NaL равен 10.
4. Записать выражение произведения растворимости ( $K_L$ ) для  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ . Какова растворимость фосфата магния, если  $K_L = 1 \cdot 10^{-13}$ . Какой будет растворимость фосфата магния в 1М растворе сульфата магния?

### Тема 5. Окислительно-восстановительные равновесия. Гальванический элемент

#### Основные понятия

*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.

#### Задания для самостоятельной работы

1. Расставить стехиометрические коэффициенты для нижеуказанных реакций, дописать недостающие реагенты и продукты. Выписать полуреакции и указать соответствующий им процесс на электроде. Отметить, какая из частиц является окислителем, а какая - восстановителем:

- а)  $\text{KMnO}_4 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{KIO}_3 + \text{Mn}^{2+} + \dots$
- б)  $\text{Cu} + \text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \dots$
- в)  $\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots$
- г)  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{I}_2$  (в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) =  $\text{HIO}_3 + \dots$

- д)  $\text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 = \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{O}_2 + \dots$   
 е)  $\text{Br}_2 + \text{KOH} = \text{KBrO}_3 + \text{KBr} + \dots$   
 ж)  $\text{P}_4 + \text{NaOH} + \dots = \text{NaH}_2\text{PO}_2 + \text{PH}_3 + \dots$   
 з)  $\text{HNO}_3 + \text{HCl} = \text{Cl}_2 + \text{NOCl} + \dots$

2. Рассчитать ЭДС элемента, составленного из двух электродов:

а)  $\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Au}$  ( $E^0 = 1.5 \text{ В}$ ),  $\text{K}^+ + \text{e}^- = \text{K}$ , ( $E^0 = -2.93 \text{ В}$ ),  
 если  $[\text{K}^+] = 10^{-2} \text{ М}$ ,  $[\text{Au}^{3+}] = 0.1 \text{ М}$ ;

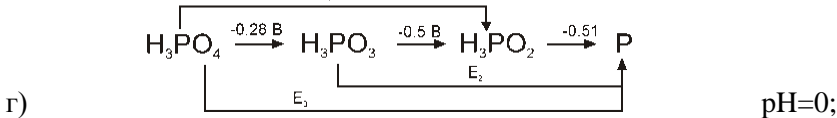
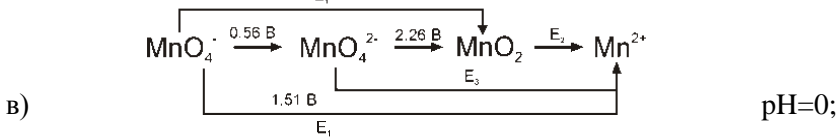
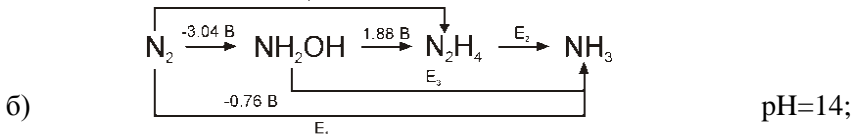
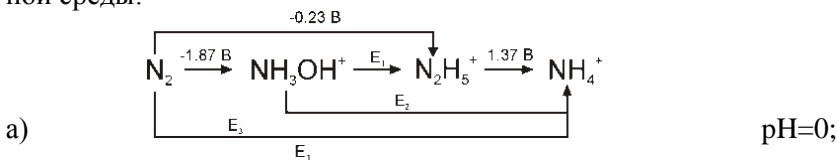
б)  $\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- = \text{Cr}^{2+}$  ( $E^0 = -0.41 \text{ В}$ ),  $\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$  ( $E^0 = 1.5 \text{ В}$ ), если  
 $[\text{Cr}^{3+}] = [\text{I}^-] = 0.01 \text{ М}$ ,  $[\text{Cr}^{2+}] = 10^{-1} \text{ М}$ ;

в)  $\text{S} + 2\text{e}^- = \text{S}^{2-}$  ( $E^0 = 0.14 \text{ В}$ ),  $\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$  ( $E^0 = -2.71 \text{ В}$ ), если  $[\text{Na}^+] = 10^{-2} \text{ М}$ ,  $[\text{S}^{2-}] = 0.1 \text{ М}$ ;

г)  $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$  ( $E^0 = -1.66 \text{ В}$ )  $\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ca}$  ( $E^0 = -2.87 \text{ В}$ ),  
 если  $[\text{Al}^{3+}] = 0.01 \text{ М}$ ,  $[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-1} \text{ М}$ .

Найти константу реакции, которая протекает в каждом элементе. Указать катод и анод.

3. Ниже представлены диаграммы Латимера для кислой или щелочной среды:



Для каждой диаграммы рассчитать значения неизвестных электрохимических потенциалов  $E_1$ ,  $E_2$  и  $E_3$ . Определить возможность диспропорционирования промежуточных частиц в кислой (для  $\text{NH}_3\text{OH}^+$ ,  $\text{MnO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_2$ ) или в щелочной (для  $\text{NH}_2\text{OH}$ ) среде. Для каждой диаграммы привести по одному уравнению диспропорционирования.



4. Гальванический элемент состоит из двух электродов, первый (I) из которых является водородным, а второй (II) представляет собой металлическую пластину, опущенную в раствор соли этого же металла.

а) I - 0.01 М р-р NaOH,  $p(\text{H}_2)=4$  атм; II – 0.05 М р-р Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;

б) I - 0.1 М р-р HNO<sub>3</sub>,  $p(\text{H}_2)=1$  атм; II – 0.001 М р-р ZnSO<sub>4</sub>;

в) I - 10<sup>-14</sup> М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $p(\text{H}_2)=1$  атм; II – 0.1 М р-р CdSO<sub>4</sub>;

г) I - 10 М HCl,  $p(\text{H}_2)=1$  атм; II – 0.01 М р-р AlCl<sub>3</sub>;

Для каждого гальванического элемента определить ЭДС при 298 К; катод и анод; записать полуреакции и общее уравнение протекающего электрохимического процесса. При каком значении рН для водородного электрода общее направление процесса изменится? Для расчетов принять, что  $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})=-0.234$  В,  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})=-0.763$  В,  $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})=-0.404$  В,  $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al})=-1.66$  В

5. Гальванический элемент составлен из электродов: 1) металлическое олово (Sn), погруженное в раствор SnSO<sub>4</sub> с концентрацией  $C_0(\text{SnSO}_4) = 0,1$  моль/л; 2) металлическая платина (Pt), погруженная в раствор смеси солей SnSO<sub>4</sub> и Sn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> с концентрациями  $C_0(\text{SnSO}_4) = C_0(\text{Sn}(\text{SO}_4)_2) = 0,1$  моль/л.  $T = 298$  К. Определить катод, анод и рассчитать ЭДС элемента. Написать уравнение реакции, протекающей в элементе, и рассчитать константу равновесия и  $\Delta_r G^\circ_{298}$ .  $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14$  В,  $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15$  В

6. Гальванический элемент состоит из водородного электрода ( $p(\text{H}_2)= 1$  атм,  $T=298$  К), опущенного в 0.01 М раствор KOH ( $V=1$  л), и хлорсеребряного электрода в 5·10<sup>-5</sup> М растворе BaCl<sub>2</sub>. Рассчитать ЭДС,  $\Delta_r G$  и  $\Delta_r G^0$  для исходного гальванического элемента; записать уравнение процесса, протекающего в элементе, указать катод и анод, рассчитать ЭДС элемента после добавления к раствору гидроксида калия 0.11 моль HBr.  $E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0,222$  В,  $K_L(\text{AgCl}) = 1.6 \cdot 10^{-10}$ .

7. Гальванический элемент ( $T=298$  К) состоит из никелевого электрода, опущенного в 10<sup>-4</sup> М раствор NiSO<sub>4</sub> ( $V= 1$  л), и бромсеребряного электрода в 0.01 М растворе KBr. Используя справочные данные, что  $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})=-0.234$  В,  $E^\circ(\text{AgBr}/\text{Ag}) = 0,071$  В,  $K_L(\text{AgBr}) = 5 \cdot 10^{-13}$ , рассчитать ЭДС,  $\Delta_r G$  и  $\Delta_r G^0$  для исходного гальванического элемента, записать уравнение процесса, протекающего в элементе, указать катод и анод, рассчитать ЭДС элемента после добавления к раствору сульфата никеля дополнительных 0.281 г соли NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O.

8. Гальванический элемент составлен из водородного электрода ( $p(\text{H}_2) = 1 \text{ атм}$ ), помещенного в буферный ацетатный раствор ( $[\text{OAc}^-] = [\text{HOAc}]$ ,  $pK_a = 4,75$ ) и бромсеребряного электрода, опущенного в 0,1М раствор  $\text{KBr}$  над осадком  $\text{AgBr}$ . Определить  $\Delta E$ ,  $\Delta E^0$  и  $K_c$  для реакции, протекающей в элементе.  $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1.7 \cdot 10^{-5}$ ,  $E^\circ(\text{AgBr}/\text{Ag}) = 0,071 \text{ В}$ ,  $K_L(\text{AgBr}) = 5 \cdot 10^{-13}$ .

9. Концентрационный элемент составлен из двух кальциевых электродов. Один опущен в 0.1 М раствор  $\text{KOH}$ , другой в 0.1 М раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Найти ЭДС элемента.  $E^\circ(\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}) = -2,87 \text{ В}$ ,  $K_L(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 5.5 \cdot 10^{-6}$ ,  $K_L(\text{CaSO}_4) = 6.1 \cdot 10^{-5}$ .

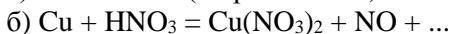
10. Концентрационный элемент составлен из двух никелевых электродов. Один опущен в 0.01 М раствор  $\text{NaOH}$ , другой в насыщенный раствор  $\text{NiS}$ . Найти ЭДС элемента.  $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,234 \text{ В}$ ,  $K_L(\text{Ni}(\text{OH})_2) = 2 \cdot 10^{-15}$ ,  $K_L(\text{NiS}) = 2 \cdot 10^{-28}$ .

11. Гальванический элемент составлен из водородного и серебряного электрода, погруженных в 0.1 М раствор (а)  $\text{HCl}$  или (б)  $\text{HI}$ . Найти ЭДС таких элементов.  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,8 \text{ В}$ ,  $K_L(\text{AgCl}) = 1.6 \cdot 10^{-10}$ ,  $K_L(\text{AgI}) = 8 \cdot 10^{-17}$ .

12. По данным об электродных потенциалах серебряного, хлорсеребряного, бромсеребряного и иод-серебряного электродов определите произведение растворимости ( $K_L$ ) для  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$  и  $\text{AgI}$ , соответственно.  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,8 \text{ В}$ ,  $E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0,222 \text{ В}$ ,  $E^\circ(\text{AgBr}/\text{Ag}) = 0,071 \text{ В}$ ,  $E^\circ(\text{AgI}/\text{Ag}) = -0,151 \text{ В}$

### Пример проверочной работы №5 (40 баллов).

1. Расставить стехиометрические коэффициенты для нижеуказанных реакций, дописать недостающие реагенты и продукты. Выписать полуреакции, указать проходящий на электроде процесс, соответствующий полуреакции, какая из частиц является окислителем, а какая восстановителем:



2. По данным о стандартных электродных потенциалах меди и цинка рассчитайте ЭДС элемента, составленного из полуэлементов:  $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$  ( $C(\text{Zn}^{2+})=0,02 \text{ М}$ ) и  $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$  ( $C(\text{Cu}^{2+})=0,3 \text{ М}$ ), если  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) = -0,76 \text{ В}$ ,  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) = 0,34 \text{ В}$

3. По данным об электродных потенциалах серебряного ( $E^\circ=0,8 \text{ В}$ ) и хлорсеребряного ( $E^\circ=0,22 \text{ В}$ ) электродов определите произведение

растворимости AgCl.

## Тема 6. Кинетика химических реакций

### Основные понятия

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

### Задания для самостоятельной работы

1. Для реакции  $A \rightarrow B$  найти скорость реакции через 200 сек, если константа скорости  $k = 0.5 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$  и начальная концентрация  $[A]_0 = 0.09 \text{ М}$ .
2. Константа реакции  $k = 3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Через какое время реакция пройдёт на 75 %, если начальная концентрация реагента составляла 0.1 М?
3. Элементарная реакция  $A \rightarrow B + C$  прошла на 60% за 300 сек. Найти время полуреакции  $\tau_{1/2}$  и начальную скорость реакции, если начальная концентрация  $[A]_0 = 0.1 \text{ М}$ .
4. Элементарная реакция  $A + A \rightarrow B$  прошла на 80% за 400 сек при начальной концентрации  $[A]_0 = 0.1 \text{ М}$ . Найти время полуреакции  $\tau_{1/2}$  и начальную скорость реакции.
5. При протекании элементарной химической реакции  $A \rightarrow B$  концентрация вещества  $[A]$ , измеренная через 15 мин после начала реакции составила 2 моль/л, а через 45 минут – 0,5 моль/л. Рассчитать начальную концентрацию  $[A]_0$ .
6. Константа скорости реакции раскручивания двойной спирали ДНК при 37°C равна 6,0 мин<sup>-1</sup>. Рассчитать: а) предэкспоненциальный множитель, если энергия активации равна 83 кДж/моль; б) за какое время степень превращения молекулы ДНК составит 50%.
7. Для реакции распада вещества А, подчиняющейся кинетике 1-го порядка, определить:  
а) константу скорости, если известно, что 40% вещества при 298 К распадается за 25 минут;

- б) время, за которое распадается 60% вещества;  
в) константу скорости при 348 К, если энергия активации реакции составляет 40 кДж/моль

Написать уравнение кинетики в дифференциальном виде.

**8.** Для реакции распада вещества D, подчиняющейся кинетике 1-го порядка, определить

а) константу скорости, если известно, что 80% вещества при 303 К распадается за 15 часов;

б) время, за которое распадается 20% вещества;

г) определить константу скорости при 403 К, если энергия активации реакции составляет 10 кДж/моль

Написать уравнение кинетики в интегральном виде

**9.** В замкнутом объёме протекает элементарная газофазная реакция:

а)  $A \rightarrow B + C$ ; б)  $A \rightarrow 2B + C$ ; в)  $A \rightarrow B + 0.5C$ ; г)  $A \rightarrow 2B + 3C$ ;

В начальный момент времени в системе присутствует только газ А, давление которого равно 1 атм. Через 100 сек общее давление в системе составило 1.25 атм. Определить константу скорости реакции и общее давление в системе по прошествии 300 сек.

**10.** Для реакции 1-го порядка время полупревращения равно 5 мин при 123°C и 1 мин при 223°C. Вычислить время полупревращения при 173°C. Определить тип реакции – экзо- или эндотермический?

**11.** В сосуде постоянного объёма протекает обратимая элементарная газофазная реакция:  $A + B \leftrightarrow C$ . При 800 К и концентрациях  $[A] = [B] = 0.1$  моль/л и  $[C] = 0.05$  моль/л скорости реакции в прямом и обратном направлениях равны 0.001 и 0.005 моль/л\*час, соответственно. Определить  $K_c$ ,  $K_p$  и равновесные концентрации А, В, С при заданной температуре.

**12.** Для реакции изомеризации циклопропана (ЦП) в пропен (П) энергия активации и предэкспоненциальный множитель прямой реакции равны:  $E_a^+ = 272,8$  кДж/моль,  $k_0^+ = 1,5 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ , соответственно. Оценить энергию активации  $E_a^-$  и множитель  $k_0^-$  для обратной реакции. Принять:  $\Delta H_f^0(\text{ЦП}) = 53,3$  кДж/моль;  $S^0(\text{ЦП}) = 237,4$  Дж/моль·К;  $\Delta H_f^0(\text{П}) = 20,4$  кДж/моль;  $S^0(\text{П}) = 267$  Дж/моль·К.

**13.** Вещество А превращается по двум параллельным реакциям: (1)  $A \rightarrow B$  и (2)  $A \rightarrow C$ . При 77°C и  $[A]_0 = 0,1$  моль/л скорость расходования вещества А составляет  $v(A) = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/(л·с), а скорость

образования вещества В равна  $v(B) = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/(л·с). Найти энергии активации реакций 1 и 2, считая предэкспоненциальные множители уравнения Аррениуса равны  $k_{01} = k_{02} \approx 10^{13} \text{ с}^{-1}$ .

### **Пример проверочной работы №6 (30 баллов).**

1. Для реакции  $A \rightarrow B$  найти скорость реакции через 200 сек, если константа скорости  $k = 0.5 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$  и начальная концентрация  $[A]_0 = 0.09 \text{ М}$ .
2. Для реакции распада вещества А, подчиняющейся кинетике 1-го порядка, определить константу скорости, если известно, что 40% вещества при 298 К распадается за 25 минут
3. Константа скорости реакции раскручивания двойной спирали ДНК при 37°C равна  $6,0 \text{ мин}^{-1}$ . Рассчитать: а) предэкспоненциальный множитель, если энергия активации равна 83 кДж/моль; б) за какое время степень превращения молекулы ДНК составит 50%.

## **8. Контрольные и экзаменационные работы 2013-2017гг.**

### **8.1. Контрольные работы**

#### **Контрольная работа 1, 2013–2014 учебный год**

1. Для невозбужденного состояния иона  $\text{Mo}^{+5}$  написать электронную конфигурацию и привести возможные значения квантовых чисел для АО, на которых может находиться валентный электрон. Сформулируйте принцип Паули.
2. Молекула  $\text{AlN}$  является парамагнитной частицей. Изобразить энергетическую диаграмму МО для  $\text{AlN}$  и  $\text{AlN}^+$ . Какая из этих частиц имеет наибольшую энергию диссоциации? Потенциалы ионизации  $I(\text{Al}) = 6,0 \text{ эВ}$ ;  $I(\text{N}) = 14,5 \text{ эВ}$ .
3. Определить пространственное строение следующих частиц:  $\text{SeF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SeO}_3^{2-}$ ,  $\text{XeO}_3$ . 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  $\text{NO}$  и построить энергетическую диаграмму системы.
5. Систему, содержащую 1 моль  $\text{He}$  при давлении 1 атм и температуре 300 К, изобарно нагрели до 600 К и затем изотермически уменьшили объем в два раза. Определить:  
а) во сколько раз изменилось число микросостояний системы;

б) изменение внутренней энергии системы.

6. Ароматическое соединение  $C_nH_mF_2$  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.

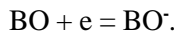
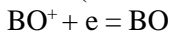
### Контрольная работа 1, 2014–2015 учебный год

1. Какие из элементов третьего периода могут иметь ковалентность равную 3. Определить в основном или возбужденном состоянии они находятся, записать электронные конфигурации для этих состояний.

2. а) Принимая во внимание, что частица  $VO^+$  парамагнитна, изобразить диаграммы МО для частиц  $VO^+$ ,  $VO$  и  $VO^-$ ;

б) Расположить эти частицы в ряды по увеличению длины связи и энергии связи;

в) С учетом того, что потенциалы ионизации  $I(VO) = 1303$  кДж/моль и  $I(VO^-) = 3$  кДж/моль определить, выгодны ли энергетически следующие реакции (ответ обосновать):



3. Для молекул состава  $SF_x$  привести примеры, в которых стерическое число центрального атома равно 4, 5, 6. Установить геометрию данных частиц и обосновать ее. Какие из них имеют дипольный момент отличный от нуля.

4. Потенциал ионизации водородоподобной частицы  $\mathcal{E}^{n+}$  равен 122,4 эВ. а) Определить частицу  $\mathcal{E}^{n+}$ ;

б) Для реакции  $\mathcal{E}^{(n+1)+} + H = \mathcal{E}^{n+} + H^+$  построить энергетическую диаграмму и рассчитать изменение энергии.

5. Определить изменение  $\Delta S$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  для изохорного нагревания 2 моль одноатомного идеального газа от 300°C до 600°C.

6. Предельное значение изобарной теплоемкости при высокой температуре для соединения состава  $C_nH_{2n}O$  равняется  $C_p = 28R$ . Из данных ИК спектроскопии известно, что в этом соединении есть группа  $C=O$ , кроме того в  $^{13}C$ -ЯМР спектре этого вещества наблюдается 3 сигнала. На основании этих данных:

а) найти число  $n$  и определить молекулярный вес вещества;

б) изобразить структурную формулу этого соединения;

в) изобразить ПМР спектр этого соединения.

### Контрольная работа 1, 2015–2016 учебный год

1. Известно, что атом А содержит 6 электронов, характеризующихся значениями квантовых чисел  $n = 3$  и  $n = 2$ .

а) Определить природу атома;

б) Написать полную и сокращенную электронные конфигурации атома;

в) Написать сокращенную ЭК для  $A^{3+}$ .

2. а) Какие двухатомные гомоядерные молекулы, образованные элементами 2-ого периода, имеют кратность связи 2?

б) Для этих молекул изобразить энергетические диаграммы МО и написать электронную конфигурацию каждой частицы;

в) Парамагнитны или диамагнитны данные молекулы?

г) Сопоставьте в какой молекуле частота колебаний выше. Ответ обосновать.

3. Используя правило Гиллеспи и дополнение Найхольма,

а) определить геометрию частиц  $XeO_xF_y$  со стериескими числами 4, 5, 6. Ответ обосновать.

б) какие из приведенных молекул обладают постоянным дипольным моментом.

4. а) Для реакции  $H^+ + I^- + SO = S + HI$  построить энергетическую диаграмму и найти энергию реакции  $\Delta E$ , используя значения энергий диссоциации  $D(SO) = 5,37$  эВ,  $D(HI) = 3,06$  эВ и сродство к электрону атома йода  $E(I) = -3,08$  эВ;

б) Выделяется или поглощается энергия в данном процессе?

в) Могут ли образовываться колебательно-возбужденные молекулы HI в указанной реакции? Ответ обосновать.

5. а) Рассчитайте изменение внутренней  $\Delta U$ , энтальпии  $\Delta H$  и энтропии  $\Delta S$  при изохорном нагревании 2 молей  $O_2$  от 50 до 100°C;

б) Во сколько раз изменится число микросостояний, приходящихся на 1 молекулу  $O_2$ , в ходе этого процесса?

### Контрольная работа 1, 2016–2017 учебный год

1. Написать краткую электронную конфигурацию  ${}_{65}^{159}Tb^{3+}$ . Определите количество протонов, нейтронов и электронов в этой частице. Сколько неспаренных электронов имеет эта частица? Сколько электронов с главным квантовым числом  $n = 4$  имеет эта частица?

2. Учитывая, что молекула  $Al_2$  является парамагнитной, изобразить

энергетическую диаграмму МО.

а) сравнить кратность, энергию и длину связи для частиц  $\text{Al}_2$ ,  $\text{Al}_2^+$ .

б) Различаются ли колебательные и вращательные спектры этих частиц? Ответ обосновать.

**3.** Изменение энергии в реакции  $(\text{He}^+)^* + \text{Cl} = \text{He}^{2+} + \text{Cl}^-$  составляет величину +2,44 эВ [где  $(\text{He}^+)^*$  – возбужденное состояние]. Потенциал ионизации частицы  $\text{Cl}^-$  равен +3,6 эВ. Определить:

а) сродство к электрону атома  $\text{Cl}$ ;

б) все возможные значения квантовых чисел  $(n, l, m)$  электрона в частице  $(\text{He}^+)^*$ ;

в) Построить энергетическую диаграмму системы.

**4.** Используя метод Гиллеспи - Найхольма, предложить пространственное строение частиц  $\text{AlF}_6^{3-}$ ,  $\text{ClF}_3$  и  $\text{SO}_3^{2-}$ . Ответ обосновать.

**5.** При изобарном нагревании от 25 до 35°C четырех молей газа изменение внутренней энергии составило величину 120R. Определить:

а) теплоту, подведенную к системе;

б) изменение энтропии в процессе;

в) какие выводы можно сделать: 1) о количестве атомов в составе молекул газа и 2) о геометрии молекул газа? (Принять, что колебательные степени свободы не возбуждены).

**6.** Определите строение молекулы состава  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ , если в ПМР спектре этой молекулы наблюдаются только два сигнала с соотношением 1:3, а в ИК-спектре присутствует полоса колебаний, отвечающая  $\text{C}=\text{O}$  группе. Качественно опишите ее  $^{13}\text{C}$ -ЯМР спектр (число линий и относительная интенсивность).

### Контрольная работа 1, 2017–2018 учебный год

**1.** Сродство к электрону ядра атома **A** составляет  $E_{\text{ea}} = -25146$  эВ.

а) Определить элемент **A** и написать его краткую электронную конфигурацию;

б) К какому периоду, группе и подгруппе Периодической системы Д.И. Менделеева относится данный элемент?

д) Написать краткую электронную конфигурацию иона  $\text{A}^{5+}$ .

г) Какими квантовыми числами характеризуются неспаренные электроны в атоме данного элемента в основном состоянии?

**2.** Известно, что **X** – атом элемента второго периода Периодической системы.



а) Построить энергетические диаграммы МО для всех парамагнитных молекул  $X_2$ ;

б) Как будет меняться кратность, энергия, длина и частота валентного колебания связи в частицах  $X_2$ ,  $X_2^+$  и  $X_2^-$  ?

**3.** а) Используя правила Гиллеспи–Найхольма, определите геометрию следующих частиц:  $RnCl_4$ ,  $ClO_3^-$ ,  $SiCl_2$ .

а) Определите стериическое число центрального атома, изобразите графически все возможные структуры и выберите наиболее устойчивые, дайте названия выбранным структурам.

б) Для молекул с ненулевым дипольным моментом изобразите его направление.

в) Укажите все возможные значения  $n$ , при которых молекула типа  $AX_2E_n$  имеет линейное строение? ( $E$  – неподеленная пара). Приведите примеры таких молекул, полагая, что в них имеются только  $\sigma$ -связи или  $\sigma$  и  $\pi$  связи.

**4.** а) Определить энергию диссоциации молекулярного иона  $A_2^+$ , если известно, что энергия диссоциации молекулы  $A_2$  равна 3 эВ, а потенциал ионизации молекулы  $A_2$  на 0,5 эВ больше, чем потенциал ионизации атома  $A$ .

б) Построить энергетическую диаграмму системы.

**5.** В спектре  $^1H$  ЯМР соединения  $C_4H_5N$  наблюдаются три сигнала с соотношением интенсивности 2:2:1. Кроме того, по данным электронной спектроскопии известно, что в данном соединении имеется  $\pi$ - $\pi$ -сопряжение.

а) Нарисуйте структурную формулу этого соединения.

б) Укажите тип гибридизации атомных орбиталей атомов азота и углерода в этой молекуле.

в) Сколько сигналов будет наблюдаться в спектре  $^{13}C$  ЯМР? Ответ объяснить.

г) Обладает ли эта молекула дипольным моментом? Ответ объяснить.

**6.** Газообразную систему, содержащую 2 моля  $He$ , 2 моля  $Ne$  и 4 моля  $H_2$  изохорно нагрели от  $50^\circ C$  до  $80^\circ C$ . Определить

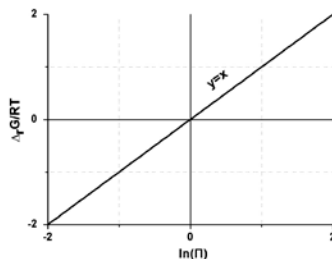
а) Изменение внутренней энергии ( $\Delta U$ ); б) Энтальпии ( $\Delta H$ ); в) Энтропии ( $\Delta S$ ). г) Изменение числа микросостояний ( $\omega'_{кон}/\omega'_{нач}$ ) одной частицы  $He$ ,  $Ne$  и  $H_2$ .

**Контрольная работа 2, 2013-2014 учебный год**

1. Зависимость энергии Гиббса реакции  $2\text{SO}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{SO}_{3(r)}$  от произведения реакции при температуре  $727^\circ\text{C}$

представлена на рисунке. Рассчитать при указанной температуре: а)  $\Delta_r G^0$ ,  $K_p$  и  $K_c$ ;

б) Равновесный состав, если в начальный момент времени давления компонентов реакции равнялись:  $P_0(\text{O}_2) = 1$  атм,  $P_0(\text{SO}_2) = 0,01$  атм,  $P_0(\text{SO}_3) = 0$  атм.



2. Осмотическое давление водного раствора  $\text{HCl}$  при температуре  $298\text{ K}$  составляет  $4,89$  атм. К 1 литру этого раствора добавили  $0,2$  моля соли слабой кислоты  $\text{CsX}$ . pH полученного раствора оказался равен  $6$ . Рассчитать: а)  $K_a(\text{HX})$ ; б) pH  $0,01\text{ M}$  водного раствора кислоты  $\text{HX}$ .

3. pH воды при температуре  $64^\circ\text{C}$  равен  $6,5$ . а) Рассчитать тепловой эффект реакции самоионизации воды, полагая что он не зависит от температуры.

4. Рассчитать растворимость  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  в воде и в  $1\text{ M}$  растворе  $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ .  $K_L(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 1,35 \times 10^{-5}$ .

### Контрольная работа 2, 2014–2015 учебный год

1. В сосуд объемом  $V = 12,2$  л при  $T = 298\text{ K}$  поместили 2 моль компонента А, 1 моль В и 3 моль С. Для реакции  $2A(z) + B(z) = 3C(z)$  определить:

а)  $\Delta_r G^0_{298}$ ,  $\Delta_r G_{298}$  и  $\xi_{\text{равн.}}$ , если известно, что  $K_p = 2$  при  $T = 298\text{ K}$ ;

б) После установления равновесия при  $T = 298\text{ K}$  определить направление реакции при сжатии реакционной смеси в 2 раза;

в) Определить направление реакции при нагревании равновесной смеси, если  $\Delta_r H^0_{298} = 10$  кДж/моль и не зависит от температуры;

г) Общее давление, которое установится в сосуде после нагревания равновесной смеси в исходном сосуде до  $596\text{ K}$ .

2. Рассчитать  $S^0_{298}(\text{A}_{\text{ж}})$  и  $\Delta H^0_{\text{пл}, 298}$ , если известно, что стандартная энтальпия плавления вещества  $\text{A}_{\text{тв}}$  при температуре плавления  $500\text{ K}$  ( $\Delta H^0_{\text{пл}, 500}$ ) равна  $10,00$  кДж/моль, стандартная энтропия  $S^0_{500}(\text{A}_{\text{тв.}}) = 5,00$  Дж/моль·K.

$C^0_{p, 298}(\text{A}_{\text{ж}}) = 30,00$  Дж/моль·K,  $C^0_{p, 298}(\text{A}_{\text{тв.}}) = 20,00$  Дж/моль·K и не зависят от температуры.

3. Осмотическое давление раствора соли  $\text{NaA}$  составляет  $4,89$  атм, а

*pH* раствора равен 9 ( $T=298\text{ K}$ ). Определить:

- Концентрации всех частиц в растворе и  $K_a(\text{HA})$ ;
- pH* раствора, полученного смешиванием равных объемов исходного раствора и 0,05 М раствора  $\text{HCl}$ ;
- pH* раствора, полученного смешиванием равных объемов исходного раствора и 0,1 М раствора  $\text{HCl}$ ;
- pH* раствора, полученного смешиванием равных объемов исходного раствора и 0,3 М раствора  $\text{HCl}$ ;

4. При смешивании 0,5 л  $6 \cdot 10^{-2}$  М раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и 1 л 0,15 М раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  выпал осадок.

- Написать уравнение реакции.
- Определить растворимость осадка в полученном растворе.

$$K_L(\text{PbSO}_4) = 1 \cdot 10^{-8},$$

5.\* К 0,1 моль осадка  $\text{PbSO}_4$  в 0,5 л воды добавили 0,5 л 0,4 М раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

- Написать уравнение реакции и рассчитать константу равновесия;
- Рассчитать концентрации всех частиц и количества всех осадков в образовавшемся растворе.  $K_L(\text{PbSO}_4) = 1 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_L(\text{PbCO}_3) = 10^{-14}$ . Гидролизом  $\text{CO}_3^{2-}$  пренебречь.

### Контрольная работа 2, 2015–2016 учебный год.

1. В герметичный сосуд объемом 65,6 л поместили 2 моль фосгена  $\text{COCl}_2$ . После установления равновесия  $\text{COCl}_{2g} = \text{CO}_g + \text{Cl}_{2g}$  при  $T = 800\text{K}$  равновесное давление хлора составило 1 атм. Энтальпия реакции  $\Delta_r H^\circ_{800} = 110$  кДж/моль. Найти: константы равновесия  $K_p$  и  $K_c$ , общее равновесное давление и стандартную энтропию реакции  $\Delta_r S^\circ_{800}$ . Объясните качественно, как и почему изменится положение равновесия при:

- нагреве реакционной смеси выше 800K?
- изотермическом сжатии реакционной смеси?

2. Определить значения *pH*:

- 0,1М раствора  $\text{HNO}_3$ ;
- 0,1М раствора синильной кислоты  $\text{HCN}$  ( $K_a = 10^{-9}$ );
- раствора содержащего по 0,1М синильной кислоты ( $\text{HCN}$ ) и цианида натрия ( $\text{NaCN}$ );
- 10-6М раствора  $\text{NaOH}$ ;
- значение *pH* растворов (а) - (г) после их разбавления в 100 раз.

3. Имеется четыре ведра, содержащих по 10,0 л  $\text{H}_2\text{O}$  (1), (2), (3), (4).

В них добавили:

(1)  $10^{-5}$  моль  $\text{CaCO}_3$ ;

(3)  $10^{-3}$  моль  $\text{CaCO}_3$ ;

(2)  $10^{-4}$  моль  $\text{CaCO}_3$ ;

(4)  $10^{-3}$  моль  $\text{CaCO}_3 + 0,1$  моль  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ;

Найти равновесную концентрацию ионов  $\text{Ca}^{2+}$  (моль/л) в растворах (1), (2), (3), (4); полагая, что  $\text{K}_2\text{CO}_3$  - хорошо растворимое соединение;  $K_L(\text{CaCO}_3) = 1,00 \cdot 10^{-10}$ .

4. Определите изменение стандартной энергии Гиббса при кристаллизации переохлажденного жидкого бензола при  $T = 268\text{K}$ , если известно, что при этой температуре давление насыщенных паров бензола над твердым бензолом -  $2279\text{Па}$ , над жидким бензолом -  $2639\text{Па}$ .

### Контрольная работа 2, 2016–2017 учебный год

1. Для реакции  $2\text{AB}(\text{г}) + 2\text{C}(\text{г}) = \text{C}_2\text{B}_2(\text{г}) + 2\text{A}(\text{г})$  известно, что  $\Delta_r H^\circ_{298} = -76,39$  кДж и  $\Delta_r S^\circ_{298} = -200$  Дж/К. Считая, что  $\Delta_r H^\circ$  и  $\Delta_r S^\circ$  не зависят от температуры, определить для  $T = 350\text{K}$ :

а)  $K_p$  и  $K_c$ ; б) направление процесса и равновесный состав, если в предварительно вакуумированный сосуд поместили по 2 моля всех компонентов реакции; в) направление процесса, если равновесную смесь нагреть до  $400\text{K}$ .

2. К 2 литрам  $0,005\text{M}$  раствора слабой кислоты  $\text{HA}$  добавили  $0,008$  моль сильного основания  $\text{LiOH}$ , полученный раствор имеет  $\text{pH} = 7,0$  при  $T = 300\text{K}$ . Определить для  $T = 300\text{K}$ :

а)  $K_a$  кислоты  $\text{HA}$ ; б) осмотическое давление раствора.

3. Вещества  $\text{X}$  и  $\text{Y}$  образуют идеальный раствор. Давление пара над чистым веществом  $\text{X}$  равно  $200\text{мм}$  ртутного столба. Вещество  $\text{Y}$  нелетучее. Давление пара над раствором, содержащим  $20\text{г}$   $\text{X}$  и  $1\text{г}$   $\text{Y}$ , равно  $195\text{мм}$  ртутного столба. Найти отношение молекулярных масс  $\text{X}$  и  $\text{Y}$ .

4. Определить  $\Delta_r H^\circ_{298}$  процесса  $G_{(\text{ТВ})} = G_{(\text{Ж})}$ , если при температуре плавления  $T = 598\text{K}$  известна  $\Delta_r S^\circ_{598} = 30$  Дж/К. Теплоемкости  $C_p^0(G_{(\text{ТВ})})$  и  $C_p^0(G_{(\text{Ж})})$  равны  $75$  и  $100$  Дж/(К·моль), соответственно.

### Контрольная работа 2, 2017–2018 учебный год

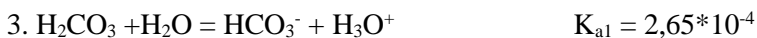
1. При растворении углекислого газа  $\text{CO}_2$  в воде устанавливаются следующие равновесия:

1.  $\text{CO}_2(\text{газ}) + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2^*\text{H}_2\text{O}$

$K_\Gamma = 3,56 \cdot 10^{-2}$  моль/л атм

2.  $\text{CO}_2^*\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$

$K' = 1,7 \cdot 10^{-3}$



где  $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  - акватированная форма  $\text{CO}_2$  или гидрат диоксида углерода. Рассчитать а) концентрации всех частиц в растворе; б) pH раствора; в) степень диссоциации  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , если известно, что давление  $\text{CO}_2$  над раствором постоянно и равно 0,1 атм.

2. Ионное произведение воды  $K_w$  при 298 К равно  $1 \cdot 10^{-14}$ , а при температуре кипения увеличивается до  $1 \cdot 10^{-12}$ . Рассчитайте pH воды при 343 К и тепловой эффект реакции диссоциации воды, полагая, что последний не зависит от температуры.

3. а) Рассчитать степень диссоциации уксусной кислоты ( $K_a(\text{HOAc}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ) в **растворе №1** и б) осмотическое давление при  $T = 298$  К **раствора №1**, полученного смешением 0,8 л 0,01 М раствора уксусной кислоты и 0,2 л 0,05 М раствора соляной кислоты.  
в) Рассчитать pH после добавления к **раствору №1** 0,01 моля NaOH;  
г) Рассчитать pH после добавления к **раствору №1** 0,015 моля NaOH.

4. Для реакции образования газообразного формальдегида  $\text{H}_2\text{CO}(\text{г})$  из  $\text{CO}(\text{г})$  и  $\text{H}_2(\text{г})$   $\Delta_r G^\circ_{298} = +27,2$  кДж/моль, а для реакции образования жидкого формальдегида  $\text{H}_2\text{CO}(\text{ж})$  из  $\text{CO}(\text{г})$  и  $\text{H}_2(\text{г})$   $\Delta_r G^\circ_{298} = +28,9$  кДж/моль.

а) Рассчитать равновесное давление пара формальдегида при  $T = 298$  К.

б) Оценить равновесные давления  $\text{CO}(\text{г})$ ,  $\text{H}_2(\text{г})$ ,  $\text{H}_2\text{CO}(\text{г})$ , если в сосуд объемом 12,2 л внесли по 1 молю  $\text{CO}(\text{г})$ ,  $\text{H}_2(\text{г})$ ,  $\text{H}_2\text{CO}(\text{г})$  и  $\text{H}_2\text{CO}(\text{ж})$  ( $T = 298$  К).

### Контрольная работа 3, 2013–2014 учебный год

1. а) Для реакции  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) = 2\text{NO}_2(\text{г})$  при  $T = 298$  К известно, что ( $\Delta_r H^\circ_{298} = 58,33$  кДж/моль, а  $\Delta_r S^\circ_{298} = 176,6$  Дж/моль\*К. Суммарное равновесное давление газов  $\text{N}_2\text{O}_4$  и  $\text{NO}_2$  в сосуде равно 2 атм. Рассчитать равновесный состав в атм.

б) Определить направление процесса, если в сосуд объемом 24,4 л с исходной равновесной смесью добавить по 1 молю  $\text{N}_2\text{O}_4$  и  $\text{NO}_2$ .

в) Определить направление процесса, если сосуд с исходной равновесной смесью нагреть до 310К.

2. Рассчитать pH следующих растворов:

а) 0,1 М раствора сильной кислоты НХ;

б) 0,1 М раствора основания В, для которого  $K_b(\text{В}) = 10^{-9}$ ;

в) раствора, полученного сливанием 1 л раствора а) и 2 л раствора б);  
г) осмотическое давление раствора в) при  $T = 300 \text{ K}$ .

3. Гальванический элемент составлен из двух водородных электродов ( $T=298 \text{ K}$ ,  $p(\text{H}_2)=1 \text{ атм}$ ) погруженных соответственно в  $10^{-3} \text{ M}$  раствор  $\text{HCl}$  (электрод 1) и в  $10^{-2} \text{ M}$  раствор кислоты  $\text{HA}$  (электрод 2). ЭДС элемента равна  $0,059 \text{ В}$ . Рассчитать степень диссоциации кислоты  $\text{HA}$  для случаев:

- 1) Первый электрод – катод, а второй - анод;
- 2) Первый электрод – анод, а второй – катод.

4. Осмотическое давление насыщенного водного раствора  $\text{PbI}_2$  в воде при  $298 \text{ K}$  равно  $7,33 \cdot 10^{-2} \text{ атм}$ . Рассчитать:

- 1)  $K_L(\text{PbI}_2)$ ;
- 2) Растворимость этой соли в воде и в  $0,1 \text{ M HI}$ .

5. Элементарную реакцию  $2\text{A} \rightarrow \text{B}$  проводят при температуре  $300 \text{ K}$  и начальной концентрации  $A_0 1 \text{ M}$  и при температуре  $310 \text{ K}$  и начальной концентрации  $A_0 2 \text{ M}$ . Время полупревращения в обоих случаях составило  $100 \text{ сек}$ . Рассчитать:

- 1) Константы скоростей при температурах  $300$  и  $310 \text{ K}$ ;
- 2) Энергию активации реакции.

### Контрольная работа 3, 2014–2015 учебный год

1. Для реакции  $0,5\text{A}_{2(\text{тв})} + \text{B}_{2(\text{г})} = \text{AB}_{2(\text{тв})}$  известно, что  $\Delta_r H^0_{1000} = -4,155 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta_r S^0_{1000} = -4,155 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$ . Рассчитать при  $1000 \text{ K}$  для реакции  $2\text{AB}_{2(\text{тв})} = \text{A}_{2(\text{тв})} + 2\text{B}_{2(\text{г})}$

а)  $\Delta_r H^0_{1000}$ ,  $K_p$  и  $K_c$

б) равновесный состав (в молях), если в сосуд объемом  $16,4 \text{ л}$  поместили по  $2$  моля каждого компонента.

2. Гальванический элемент ( $T = 298 \text{ K}$ ) составлен из цинкового электрода (пластина массой  $50 \text{ г}$ ), находящегося в  $1 \text{ л}$   $10^{-3} \text{ M}$  раствора  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  и водородного электрода ( $p(\text{H}_2) = 1 \text{ атм}$ ), находящегося в  $0,01 \text{ M}$  растворе кислоты  $\text{HCl}$ .

а) определите катод, анод и ЭДС элемента.

б) Напишите суммарную реакцию в элементе.

в) Что произойдет, если к раствору, в который погружен цинковый электрод, добавить  $1 \text{ л}$   $10^{-3} \text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2$ ? Как изменится при этом ЭДС элемента? Ответ обосновать.

$E^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,126 \text{ В}$ ,  $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763 \text{ В}$ .

**3.** При температуре 500 К начальная скорость обратимой газофазной реакции

равна  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/(л·с) при концентрациях  $C_0(A) = C_0(B) = 10^{-1}$  моль/л,  $C_0(X) = 0$ . При полном протекании реакции конечная концентрация  $C(X) = 5 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

а) Определите константы скорости прямой и обратной реакций  $k_1$  и  $k_{-1}$ .

б) Определите равновесный состав системы, если в сосуд объемом 10 л при температуре 500 К поместили 3 моль X.

**4.** В 1 литре буферного раствора с рН = 4 растворили 0,001 моль кислоты  $HA$  ( $K_a = 10^{-6}$ ).

а) определите концентрации форм  $[HA]$  и  $[A^-]$  в полученном растворе.

б) определите растворимость соли  $CuA$  ( $K_L = 1 \cdot 10^{-14}$ ) в полученном растворе.

**5.** Осмотическое давление растворов слабой кислоты  $HВ$  ( $K_a = 10^{-6}$ ) и  $КОН$  одинаково и равно 2,44 атм при 298 К. Определите рН и осмотическое давление раствора, который получится при смешивании равных объемов этих растворов.

### Контрольная работа 3, 2015–2016 учебный год

**1.** В системе протекают три газофазные реакции:

1)  $A_{(г)} = B_{(г)}$ ;                      2)  $B_{(г)} = C_{(г)}$ ;                      3)  $C_{(г)} = A_{(г)}$ .

При температуре 500 К константы равновесия реакций 1 и 2 равны  $K_{p1} = 1$  и  $K_{p2} = 2$ . Определить:

а)  $K_{p3}$ ,  $K_{сз}$  и  $\Delta_r G^0_3$  для реакции 3 при температуре 500К;

б) направление протекания каждой реакции, если первоначально в систему поместили 1 моль А, 1 моль В и 2 моля С;

в) равновесный состав (в молях), если первоначально в систему поместили по 1 молю А и В.

**2.** рН раствора, полученного смешением 0,5 л  $10^{-3}$  М раствора кислоты  $HX$  и 0,5 л раствора кислоты  $HУ$ , равен 3. Определить:

а) степень диссоциации кислот  $HX$  и  $HУ$ ;

б) концентрации всех частиц в растворе;

в) осмотическое давление полученного раствора при  $T = 300$  К.

3. Растворимость  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в воде в 80 раз больше, чем в  $2 \cdot 10^{-3}$  М растворе  $\text{NaOH}$ .

а) Определить  $K_L(\text{Mg}(\text{OH})_2)$ ;

б) В 1 л 0,1 М раствора  $\text{HNO}_3$  поместили 0,1 моля  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Определить количество нерастворившегося  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и осмотическое давление получившегося раствора при 298 К.

4. Гальванический элемент (ГЭ) состоит из водородного ( $2\text{H}^+/\text{H}_2$ ) и свинцового ( $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0$ ) электродов. Водородный электрод ( $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $P(\text{H}_2) = 1$  атм) помещен в  $2 \cdot 10^{-2}$  М раствор кислоты  $\text{H}_2\text{A}$  ( $K_{a1} = 10^{-2}$ ,  $K_{a2} = 10^{-6}$ ), а свинцовый электрод ( $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0) = -0,13$  В) в 0,1 М раствор сильного электролита  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

а) Определить анод, катод и ЭДС ГЭ;

б) Написать полуреакции, протекающие на электродах, и суммарную реакцию в ГЭ;

в) Рассчитать  $K_c$  для реакции, протекающей в ГЭ.

5. Скорость газофазной необратимой реакции  $\text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$  при  $337^\circ\text{C}$  и давлении  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  0,1 атм равна  $5 \cdot 10^{-8}$  моль/(л·с). Определить:

а) энергию активации реакции, если предэкспотенциальный множитель равен  $2,5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ ;

б) время, за которое давление увеличится в 1,5 раза, если первоначально в системе содержался только  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .

### Контрольная работа 3, 2016–2017 учебный год

1. В системе, в которой исходно присутствовал только двухатомный газ АВ при парциальном давлении 3,00 атм, установилось равновесие

$AB(\text{газ}) = A(\text{газ}) + B(\text{газ})$ , при этом суммарное давление составило 5,00 атм.  $T = 500$  К.

а) Найти равновесные давления каждого газа, константы  $K_p$  и  $K_c$ , стандартную энергию Гиббса реакции  $\Delta_r G_{500}^\circ$ ;

б) Найти новые равновесные давления в этой же системе при 500 К после увеличения объема в 2 раза.

в) Как повлияют на положение равновесия:

1) повышение общего давления;

2) повышение температуры;

3) добавление инертного (не участвующего в реакции) газа?

2. а) Рассчитать рН  $2,0 \cdot 10^{-2}$  М раствора сернистой кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,



если ее константы ионизации равны  $K_{a1} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_{a2} = 1,0 \cdot 10^{-6}$ . б) Сколько молей КОН необходимо добавить к 1 л этого раствора, чтобы рН стал равен: а) 6; б) 13?

3. Рассчитать растворимость сульфата кальция в воде, если  $K_L(\text{CaSO}_4) = 1,6 \cdot 10^{-5}$ . Сколько молей  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  необходимо добавить к 1 л насыщенного водного раствора  $\text{CaSO}_4$ , чтобы уменьшить растворимость последнего в 2 раза?

4. Для окислительно-восстановительной реакции  $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- = \text{Pb}^{2+} + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , протекающей в стандартных условиях:

- написать уравнения полуреакций, протекающих на катоде и аноде;
- рассчитать ЭДС, константу равновесия и указать направление;
- при каком значении рН реакция поменяет направление, если все остальные концентрации и давления, кроме  $[\text{H}^+]$  будут стандартными? ( $E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1,36 \text{ В}$ ;  $E^0(\text{PbO}_2, \text{H}^+/\text{Pb}^{2+}) = +1,478 \text{ В}$ )

5. Для элементарной необратимой реакции 2-го порядка  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P}$ , при начальной концентрации  $\text{A}_0 = 1$  моль/л скорость реакции равна 0,015 моль/л сек и уменьшается в 3 раза при достижении 50% степени превращения по компоненту А. Используя эти данные найти:

- начальную концентрацию В;
- константу скорости (k);
- время полупревращения, если:  
а)  $\text{A}_0 = \text{B}_0 = 1$  моль/л; б)  $\text{A}_0 = 0,01$  моль/л,  $\text{B}_0 =$  моль/л

### Контрольная работа 3, 2017–2018 учебный год

1. Определить растворимость  $\text{BaSO}_4$ , рН и осмотическое давление растворов, полученных смешением одинаковых объемов  $2 \cdot 10^{-2} \text{ М}$  раствора  $\text{BaCl}_2$  и  $2 \cdot 10^{-2} \text{ М}$  раствора  $\text{NaHSO}_4$ . Данные для решения задачи:  $T = 298 \text{ К}$ ,  $K_L(\text{BaSO}_4) = 10^{-10}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  считать сильной по обеим ступеням.

2. Для элементарной газофазной реакции  $x\text{A}_{(г)} + y\text{B}_{(г)} = z\text{C}_{(г)}$  при  $T = 500 \text{ К}$  вначале в систему внесли 1 моль А, 2 моля В и 3 моля С. Также известно, что константы равновесия  $K_p = K_c = 2$ , а  $\Delta_r G_{500}$  в начальный момент составила  $4155 \ln(27/8) \text{ [Дж/моль]}$ .

- Определить  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ;
- Рассчитать равновесный состав и определить  $\xi$ .

3. В 1 л воды растворили  $2 \cdot 10^{-3}$  моля  $\text{NH}_3$  ( $K_b = 2 \cdot 10^{-5}$ ) и  $10^{-2}$  моля

$\text{NH}_2\text{OH}$  ( $K_b = 10^{-10}$ ). Оценить: а) рН; б) равновесные концентрации  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NH}_3\text{OH}^+$ .

4. Гальванический элемент составлен из серебряного ( $[\text{Ag}^+] = 0,1 \text{ M}$ ) и хлорсеребряного ( $[\text{Cl}^-] = 0,1 \text{ M}$ ) электродов. Определить и написать:

а) анод, катод и соответствующие полуреакции;

б) реакцию, протекающую в элементе;

в)  $\Delta E^\circ$  и константу равновесия для реакции, протекающей в элементе. ( $T = 298 \text{ K}$ ,  $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.80 \text{ V}$ ,  $K_L(\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10}$ ).

5. Для реакции омыления метилацетата (МА), протекающей по 2-му

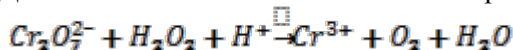
порядку:  $\text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{OH}^- \xrightarrow{k} \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{OH}$ ,

$\tau_{1/2}$  по МА при 298 и 310 K и начальных концентрациях  $[\text{MA}]_0 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  и  $[\text{OH}^-]_0 = 10^{-2} \text{ M}$  равна 6 и 3 мин, соответственно. Рассчитать:

а) Энергию активации реакции;

б) Время после начала реакции, через которое рН в системе станет равен 10 при температуре 298 K, если начальные концентрации равны  $[\text{MA}]_0 = 10^{-2} \text{ M}$  и  $[\text{OH}^-]_0 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .

6\*. Для окислительно-восстановительной реакции:



а) Расставьте стехиометрические коэффициенты;

б) Напишите уравнения полуреакций, протекающих на электродах;

в) Напишите уравнения Нернста для Ох/Red пар.

## 8.2. Экзаменационные работы

### Экзаменационная работа, 2013–2014 учебный год

1. а) Написать электронные конфигурации Cr и  $\text{Cr}^{3+}$ . Определить какие частицы являются парамагнитными?

б) Построить диаграмму молекулярных орбиталей  $\text{BN}^-$  и  $\text{CN}^-$ , определить кратность связи. Какие частицы являются парамагнитными?

2. Установить геометрическое строение и сопоставить углы X-A-X и X-A=O в молекулах  $\text{COF}_2$ ,  $\text{SOF}_2$ ,  $\text{PF}_3\text{O}$ ,  $\text{IOF}_5$ .

3. При возбуждении газа He в электрическом разряде наблюдается несколько линий электромагнитного излучения, в том числе и наиболее интенсивная линия с  $h\nu = 40.8 \text{ эВ}$ . Принимая во внимание, что потенциал ионизации He  $I(\text{He}) = 24,6 \text{ эВ}$ , определить электронное состояние частиц гелия, ответственных за излучение с  $h\nu = 40.8 \text{ эВ}$ .

4. а) При нагреве до 1000 К 1 моля оксида  $\text{Me}'\text{O}$  в сосуде объемом 10 л разложилось 0.1 моля оксида по реакции  $2\text{Me}'\text{O} = 2\text{Me}' + \text{O}_2$ . Определить  $K_p$ ,  $K_c$  и равновесный состав в молях.

б) При нагреве до 1000 К смеси оксидов  $\text{Me}'\text{O}$  и  $\text{Me}''\text{O}$ , взятых по 1 молю, в сосуде объемом 10 л установилось давление 1,41 атм. Для реакции  $2\text{Me}''\text{O} = 2\text{Me}'' + \text{O}_2$  определить  $K_p$ ,  $K_c$  и равновесный состав всех веществ в молях.

5. Имеется раствор смеси кислот  $\text{HA}$  ( $K_a = 10^{-5}$ ) и  $\text{HB}$  ( $K_a = 10^{-8}$ ), взятых по 0,1 моль и растворенных в 1 л  $\text{H}_2\text{O}$ . Во сколько раз изменится степень диссоциации этих кислот после разбавления раствора в  $10^{14}$  раз?

6. В гальваническом элементе электродами являются металлические стержни железа, погруженные в растворы нитратов  $\text{Fe}(\text{NO})_2$  и  $\text{Fe}(\text{NO})_3$  с концентрациями  $10^{-1}$  моль/л и  $10^{-4}$  моль/л, соответственно (объем ячеек гальванического элемента составляет 1 л). Рассчитать ЭДС, определить анод, катод после добавления к первому электроду  $10^{-5}$  молей  $\text{KOH}$ , считая, что возможно выпадение осадка  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  с  $K_L = 8 \cdot 10^{-16}$

7. Элементарная реакция  $\text{A} = \text{B} \rightarrow \text{C}$  имеет константы прямой  $k_1$  и обратной  $k_{-1}$  реакций первой стадии, равные  $10^{-3} \text{ сек}^{-1}$  и  $3 \cdot 10^{-2} \text{ сек}^{-1}$ , соответственно. Используя квазистационарное приближение, найти константу второй стадии  $k_2$ , если в начальный момент времени концентрация  $\text{A} = 10^{-2}$  моль/л, концентрации  $\text{B}$  и  $\text{C}$  равны нулю, а через 100 сек после начала реакции концентрация  $\text{A}$  составила  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

### Экзаменационная работа, 2014–2015 учебный год

1. Для изотопа  $^{60}\text{Co}$  и иона  $^{60}\text{Co}^{3+}$ :

- написать краткие электронные конфигурации;
- определить число протонов и нейтронов в ядрах частиц;
- для атома  $^{60}\text{Co}$  определить число электронов, характеризующихся орбитальным квантовым числом  $l = 2$ .

2. Для двухатомных частиц  $\text{V}_2$  и  $\text{V}_2^+$ :

- изобразить энергетические диаграммы МОБ если известно, что  $\text{V}_2$  является парамагнитной частицей.
- для этих частиц определить кратность связи, сравнить длину и энергию химической связи.

в) будут ли различаться колебательные и вращательные спектры этих частиц (ответ обосновать).

**3.** Используя метод Гиллеспи и дополнение Найхольма, определить геометрию молекул:  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ .

**4.** Для формальдегида ( $\text{CH}_2\text{O}_{\text{газ}}$ ):

а) Изобразить ПМР спектр;

б) При  $T = 298 \text{ K}$  оценить молярную теплоемкость газообразного формальдегида  $C_p^\circ$ ;

в) Рассчитать число микросостояний, приходящихся на одну молекулу, если  $S_{298}^\circ(\text{CH}_2\text{O}_{\text{газ}}) = 219 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$ .

**5.** При  $T = 298 \text{ K}$  в 1 л воды растворили 0,1 моль соли  $\text{NaX}$ .

а) Найти константу гидролиза  $K_h$  соли  $\text{NaX}$ , pH и осмотическое давление данного раствора.

б) Рассчитать растворимость  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  в 0,1M растворе соли  $\text{NaX}$ .  $K_a(\text{HX}) = 10^{-9}$ ;  $K_L(\text{Sn}(\text{OH})_2) = 5 \cdot 10^{-26}$ .

**6.** Для реакции  $\text{Cu}_2\text{O}_{\text{тв}} + \text{H}_{2\text{газ}} = 2\text{Cu}_{\text{тв}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$   $K_p = 5$  при  $T = 250^\circ\text{C}$ .

а) Рассчитать равновесные давления воды и водорода при  $250^\circ\text{C}$ , если в предварительно вакуумированный сосуд объемом 42,9 л поместили избыточные количества  $\text{Cu}_2\text{O}_{\text{тв}}$  и  $\text{Cu}_{\text{тв}}$ , и газообразные вещества в количестве  $v^\circ(\text{H}_{2\text{газ}}) = 2$  моль,  $v^\circ(\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}) = 4$  моль.

б) Определить направление реакции при нагревании равновесной смеси, если  $\Delta_r H^\circ = -68 \text{ кДж/моль}$  (ответ пояснить).

в) Определить направление реакции, если при  $250^\circ\text{C}$  к равновесной смеси добавили 2 моля  $\text{H}_{2\text{газ}}$  и 1 моль  $\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$ .

**7.** Гальванический элемент составлен из водородного электрода ( $P(\text{H}_2) = 1 \text{ атм}$ ), помещенного в буферный ацетатный раствор ( $[\text{OAc}^-] = [\text{HOAc}]$ ,  $pK_a = 4,75$ ) и бромсеребряного электрода ( $E^\circ_{\text{AgBr/Ag} + \text{Br}} = 0,07 \text{ В}$ ), опущенного в 0,1 M раствор  $\text{KBr}$  над осадком  $\text{AgBr}$ .

а) Определить катод и анод, написать уравнения полуреакций на катоде и аноде, суммарное уравнение реакции, протекающей в элементе.

б) Определить  $\Delta E$ ,  $\Delta E^\circ$  и  $K_s$  для реакции, протекающей в элементе.

**8.** Для элементарной необратимой реакции первого порядка время полупревращения  $t_{1/2} = 10^{-5} \text{ с}$  при  $T = 300 \text{ K}$ . Отношение констант скорости реакции при 310K и 300K  $k_{310}/k_{300} = 2$ . Определить энергию активации реакции ( $E_a$ ) и предэкспоненциальный множитель ( $k_0$ ). Указать размерность  $E_a$  и  $k_0$ .

## Экзаменационная работа, 2015–2016 учебный год

1. Ионы  $X^{4+}$  и  $Y^{4-}$  имеют одинаковую электронную конфигурацию  $[Ar]3d^{10}4s^24p^6$ .

а) Определить элементы X и Y?

б) Написать полные электронные конфигурации атомов X и Y.

в) Сколько электронов в атомах X и Y характеризуются 1)  $l = 2$ ; 2)  $n = 4$ ?

2. а) Рассчитать энергию реакции  $He^{2+} + O_2 = He^+ + O_2^+$ . Принять потенциал ионизации  $I(O_2) = 13,6$  эВ;

б) С какой энергией фотона необходимо облучить систему для протекания обратной реакции?

в) Достаточно ли энергии реакции для перевода иона  $He^+$  в возбужденное состояние?

г) Как меняется кратность и длина связи диоксида по ходу реакции? Все ответы в пунктах (б) - (г) обосновать.

3. (а) Используя правило Гиллеспи и дополнение Найхольма, определить геометрическое строение (изобразить структуру и дать название) частиц:  $SF_2$ ,  $SF_3^+$ ,  $SF_4$ ,  $SF_6$ . Ответы обосновать.

4. В замкнуты сосуд объемом 10 л поместили 0,1 моль оксида АО и нагрели до 1000К. Произошло разложение оксида по реакции  $2AO_{тв} = 2A_{тв} + O_2$  (Константа  $K_p = 0,41$  при 1000 К).

а) Рассчитать равновесный состав и определить  $\xi_{равн}$ ;

б) Рассчитать равновесный состав всех компонентов после добавления в сосуд 1 моля оксида  $B_2O$ , который разлагается по реакции  $B_2O_{тв} = 2B_{тв} + 1/2O_2$  (Константа  $K_p = 2,025$  при 1000 К).

5. а) Рассчитать осмотическое давление и концентрацию всех частиц в растворе, полученном при сливании растворов а) и б): а) 1л 0,15М  $CaCl_2$  и б) 2л 0,3 М  $AgF$ .

б) Сколько воды необходимо добавить, чтобы полностью растворить все осадки?  $K_L(AgCl) = 1,56 \cdot 10^{-10}$ ,  $K_L(CaF_2) = 3,40 \cdot 10^{-11}$ . Процессами гидролиза пренебречь.

6. Гальванический элемент составлен из стандартного электрода  $Cl_2/2Cl^-$  и стандартного электрода  $Au^{3+}/Au^+$ .

а) Указать катод и анод, написать реакцию, протекающую в элементе;

б) Рассчитать концентрацию ионов хлора после установления равновесия в гальваническом элементе, если при этом во втором электроде соотношение концентраций ионов золота  $[Au^+]/[Au^{3+}] = 10$ . Принять

$P(\text{Cl}_2) = 1 \text{ атм}$ ,  $E^\circ \text{Cl}_2/2\text{Cl}^- = 1,36 \text{ В}$ ;  $E^\circ \text{Au}^{3+}/\text{Au}^+ = 1,41 \text{ В}$  ( $T = 298\text{K}$ ).

7. В 1л буферного раствора с  $pH = 1$  добавили 10-4 моль КОН. Рассчитать за какое время реакция нейтрализации пройдет на 99,999%, если известно, что константа скорости нейтрализации  $k = 1,4 \cdot 10^{11} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

### Экзаменационная работа, 2016–2017 учебный год

1. В атоме элемента Э в основном состоянии содержится 7 электронов с орбитальным числом  $l = 2$ .

а) Определите элемент Э и напишите его полную и краткую электронные конфигурации;

б) Напишите краткую электронную конфигурацию катиона:  $\text{Э}^{2+}$ ;

в) Определить ковалентность элемента Э в основном состоянии.

2. а) Изобразите диаграммы молекулярных орбиталей молекул NO и  $\text{O}_2$ , напишите их электронные конфигурации и рассчитайте кратности связей.

б) Какие из этих молекул можно регистрировать методом ЭПР? Дайте объяснение.

в) В ИК спектре смеси молекул  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  и  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  наблюдаются полосы поглощения 1854 и  $1904 \text{ см}^{-1}$ . Определить какая полоса соответствует молекуле  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ . Ответ обосновать.

3. Приведите **все** примеры молекул состава  $AB_3$ , где  $A$  – центральный атом,  $B$  – концевой, имеющих **различную геометрию**. Какие из приведенных молекул имеют ненулевой дипольный момент? Ответы обосновать.

4. Для реакции  $2\text{HBr}_{(г)} + 2\text{Hg}_{(ж)} = \text{Hg}_2\text{Br}_{2(тв)} + \text{H}_{2(г)}$ , протекающей при  $T = 298 \text{ К}$ , известно, что  $\Delta_r H^\circ_{298} = -134,31 \text{ кДж/моль}$  и  $\Delta_r S^\circ_{298} = -201 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ . Определить:

а)  $K_p$  и  $K_c$ ;

б) равновесный состав, если в предварительно вакуумированный сосуд объемом 10 литров поместили 1 моль  $\text{HBr}_{(г)}$  и 2 моль  $\text{Hg}_{(ж)}$ ;

5. 0,01 М раствор соли  $\text{NaX}$  имеет  $pH = 9,0$ . Найти:

а)  $K_a$  и  $pH$  0,01 М раствора кислоты  $\text{HX}$ ;

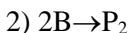
б)  $pH$  раствора, приготовленного добавлением 0,01 моля твердой полностью растворимой соли  $\text{BaX}_2$  к 1,0 л 0,02 М раствору кислоты  $\text{HX}$ .

в) осмотическое давление раствора б) при 300 К.

6. Гальванический элемент ( $T = 298 \text{ K}$ ) составлен из следующих электродов: кислородный электрод: ( $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ атм}$ ) в 1 М растворе  $\text{HCl}$ ; серебряный электрод: в 1 М растворе  $\text{AgNO}_3$ .  $E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,228 \text{ В}$ ,  $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,800 \text{ В}$ .

- Определите катод, анод и ЭДС элемента.
- Написать реакцию, протекающую в элементе.
- Определите катод, анод и рассчитайте ЭДС элемента, если раствор  $\text{HCl}$  в первом электроде заменить на 1 М раствор  $\text{NaOH}$ .

7. Для элементарных реакций

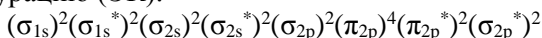


обе начальные скорости реакции равны  $0,01 \text{ моль}/(\text{литр} \cdot \text{сек})$  при начальной концентрации  $\text{A}_0 = \text{B}_0 = 1 \text{ моль}/\text{литр}$ . Для этих начальных условий рассчитать:

- время полупревращения в 1-й и 2-й реакциях;
- степень превращения  $\text{B}$  к моменту, когда  $\text{A}$  израсходуется на  $3/4$ .

### Экзаменационная работа, 2017–2018 учебный год

1. Известно, что гомоядерная двухатомная молекула  $\text{X}_2$ , где  $\text{X}$ - элемент второго периода, в возбужденном состоянии имеет электронную конфигурацию (ЭК):



- Определить элемент  $\text{X}$ ;
- Написать ЭК молекулы  $\text{X}_2$  в основном состоянии;
- Как меняется кратность связи при переходе молекулы  $\text{X}_2$  из возбужденного состояния в основное?
- Для данной молекулы в основном состоянии изобразить энергетическую диаграмму молекулярных орбиталей.

2. Изменение энергии в реакции  $\text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{H} + \text{Cl}$  составило  $\Delta E = -10,0 \text{ эВ}$ .

- Изобразить энергетическую диаграмму системы;
- Рассчитать сродство к электрону атома хлора.
- Определить достаточно ли энергии реакции для перевода атома водорода в возбужденное состояние?

3. а) Используя правило Гиллеспи и дополнение Найхольма, определить геометрическое строение (изобразить пространственную структуру и назвать ее) молекул  $\text{BeF}_2$ ,  $\text{SiF}_2$ ,  $\text{OF}_2$ ,  $\text{XeF}_2$ .

- Какие из приведенных в пункте (а) молекул обладают дипольным

моментом. Ответ пояснить.

4. Гальванический элемент составлен из никелевого электрода в 0,1 М растворе  $\text{NiSO}_4$  и водородного электрода ( $p(\text{H}_2) = 1$  атм,  $T = 298\text{K}$ ), погруженного в 0,1 М раствор слабой кислоты  $\text{HA}$  ( $K_a(\text{HA}) = 10^{-7}$ ).

а) Определить анод, катод, рассчитать  $\Delta E^0$ ,  $\Delta E$  элемента и написать реакцию, протекающую в гальваническом элементе;

б) Определить ЭДС элемента после разбавления раствора кислоты  $\text{HA}$  в 100 раз.

В расчетах принять, что  $E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0) = -0,23$  В.

5. Для газофазной реакции  $\text{A}_{(г)} + \text{B}_{(г)} = 2\text{C}_{(г)}$ , протекающей при 298K в сосуде объемом 24,4 л, равновесная смесь содержит по 1 молью всех веществ. Для данной реакции определить:

а)  $\Delta_r G^0_{298}$ ,

б) Равновесный состав в молях после добавления к равновесной смеси по 1 молью веществ А и В.

в) Как изменится положение равновесия при изотермическом сжатии равновесной реакционной смеси? (Ответ пояснить).

6. (2006.) К 1 л 0,1 М раствора  $\text{NaCN}$  добавили:

а) 0,1 моль  $\text{HCl}$ ;

б) 0,05 моль  $\text{HCl}$ ;

в) 0,05 моль  $\text{KCN}$ ;

Рассчитать  $pH$  растворов (а), (б), (в). (В расчетах принять  $K_a(\text{HCN}) = 10^{-9}$ ,  $T = 298\text{K}$ ).

7. Растворимость твердого  $\text{PbI}_2$  в 0,1 М растворе  $\text{KI}$  составляет  $10^{-6}$  моль/л ( $T = 298\text{K}$ ). Рассчитать растворимость  $\text{PbI}_2$  в воде при 298K.

8. Для элементарной реакции  $2\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C}$  начальная скорость при концентрации  $\text{C}(\text{A})_0 = 0,1$  моль/л составила  $5 \times 10^{-4}$  моль/л·с. Определить время, за которое израсходуется 90% вещества А.

## 9. Методические указания к решению задач

1. Сформулируйте принцип Паули. Напишите краткую электронную конфигурацию иона  $\text{Ir}^{4+}$ . 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  $Ir^{4+}$ :  $[Xe]4f^45d^5$ .*

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  $\alpha$ -частицы с атомом водорода приводит к образованию протона и иона  $\text{He}^+$ . Определите изменение энергии в этой реакции.**

*Решение.*  $\alpha$ -частица – это ядро атома гелия, т. е.  $\text{He}^{2+}$ . 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  $\text{He}^+$ :  $E = -13,6Z^2/n^2$ , где  $Z = 2, n = 1$  (иначе – равное по величине и обратное по знаку энергии ионизации иона  $\text{He}^+$ ); тогда  $E_2 = -54,4$  эВ.

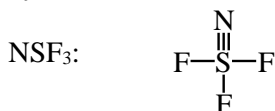
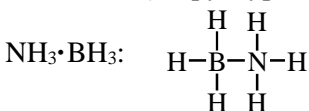
Изменение энергии в реакции  $\Delta E$  – алгебраическая сумма  $E_1$  и  $E_2$ :  $\Delta E = 13,6 - 54,4 = -40,8$  эВ.

**3. Изобразите структурные формулы и установите пространственное строение:**

а) молекул  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$  и  $\text{NSF}_3$  (ковалентность серы равна 6);

б) иона  $\text{IF}_2\text{O}_2^-$  (иод – центральный атом).

*Решение.* а) структурные формулы:

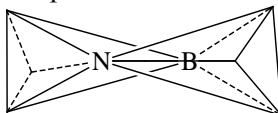


Геометрическое строение  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$  определим, используя представления о

гибридизации АО. Сначала рассмотрим геометрию отдельных фрагментов этой молекулы:  $\text{NH}_3$  и  $\text{BH}_3$ . 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.

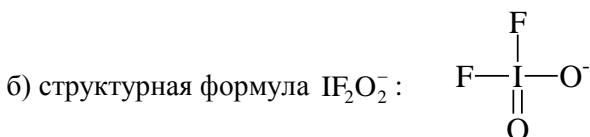
Атом бора имеет три валентных электрона. Электронная конфигурация возбужденного атома бора  $\text{B}^* 2s^1 2p^2$ . Валентные АО атома B (одна  $s$ -АО и три  $p$ -АО) образуют четыре  $sp^3$ -гибридные АО, направленные к вершинам тетраэдра. Три из них заняты неспаренными электронами, которые образуют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

Между фрагментами  $\text{NH}_3$  и  $\text{BH}_3$  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  $\text{NSF}_3$ , используя правила Гиллеспи.

Известно, что центральный атом S имеет ковалентность 6, т. е. участвует в образовании четырех  $\sigma$ - и двух  $\pi$ -связей. Стерическое число (СЧ) определяется суммой числа  $\sigma$ -связывающих пар ( $\sigma$ -СП) и числа неподеленных пар (НП). Для S в молекуле  $\text{NSF}_3$  СП = 4, НП = 0, СЧ = 4. Следовательно, геометрическая форма  $\text{NSF}_3$  – тетраэдр.



Строение  $\text{IF}_2\text{O}_2^-$  по Гиллеспи: СП = 4 (четыре  $\sigma$ -связи); НП = 1 (число неподеленных пар); СЧ = СП + НП = 5. Следовательно, пять орбиталей центрального атома иода направлены к вершинам тригональной бипирамиды. Для определения положения неподеленной пары необходимо применить дополнение Найхольма.

Для этого нужно определить число взаимодействий неподеленной пары со связывающими парами под углом  $90^\circ$  для двух альтернативных структур:



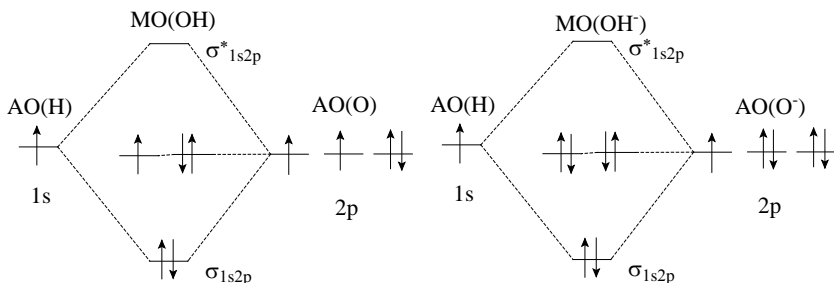
Для структуры 1 таких взаимодействий три, а для структуры 2 таких взаимодействий – два. Следовательно, наиболее устойчивой структурой является 2. Такая структура является искаженным тетраэдром и часто называется «хотули».

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<sup>-</sup> и O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>. Потенциалы ионизации I(H) = 13,60 эВ, I(O) = 13,62 эВ. Объясните экспериментальный факт, что энергия связи E(OH) ≈ E(OH<sup>-</sup>), а E(O<sub>2</sub>) > E(O<sub>2</sub><sup>-</sup>). Какие из этих частиц можно обнаружить методом ЭПР?**

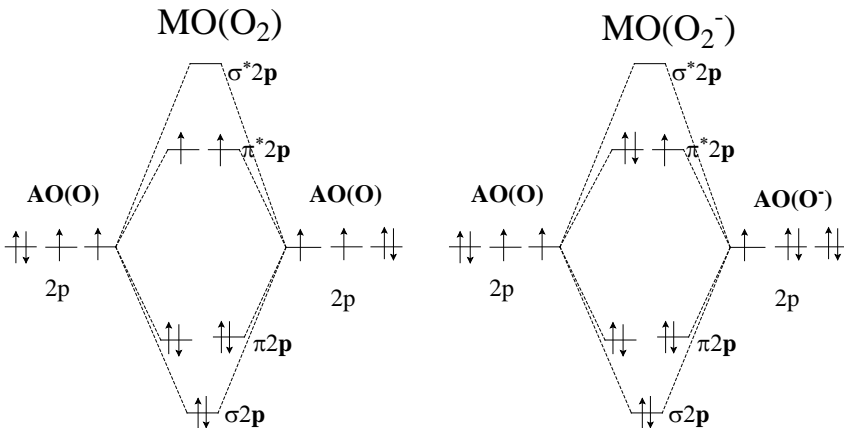
*Решение.* Взаимное расположение энергетических уровней АО водорода и кислорода в соответствии с потенциалами ионизации, расположение МО и заполнение их электронами (в соответствии с принципом минимальной энергии и принципом Паули) будет выглядеть следующим образом:



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

Для  $\text{O}_2$  и  $\text{O}_2^-$  системы МО приведены на рисунках. Из этих схем видно, как меняется кратность связи.

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



**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  $\omega$  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 К было затрачено 24,93 кДж теплоты. Определить  $n$  и изменение в этом процессе энтальпии  $\Delta H$ , внутренней энергии  $\Delta U$  и энтропии  $\Delta S$ .**

*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.

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

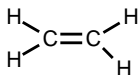
$\Delta S$  – изменение энтропии в изохорном процессе нагревания  $n$  молей равно  $\Delta S = n \cdot C_V \cdot R \cdot \ln(T_2/T_1)$ , т. е.

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

**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  $\text{PCl}_5(\text{г.}) = \text{PCl}_3(\text{г.}) + \text{Cl}_2(\text{г.})$  известна константа равновесия  $K_p = 1,8$  при  $520 \text{ К}$ . Определите:

а) константу равновесия  $K_c$ ;

б) общее давление, при котором равновесное значение степени превращения  $\text{PCl}_5$  составит 50 %, если первоначально в системе ( $V = \text{const}$ ) присутствовал только  $\text{PCl}_5$ .

*Решение.* а) Используя взаимосвязь  $K_p$  и  $K_c$ , найдем  $K_c$ .

$K_c = 1,8(RT)^{-\Delta n}$ , где  $\Delta n$  – 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  $\text{PCl}_5$  равно  $p^0$ , то при 50 %-м превращении  $\text{PCl}_5$  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:

$$K_p = (\bar{p}_{\text{PCl}_3} \cdot \bar{p}_{\text{Cl}_2}) / \bar{p}_{\text{PCl}_5} = (0,5p^0 \cdot 0,5p^0) / 0,5p^0 = 1,8,$$

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

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

а)  $pH$  каждого из этих растворов;

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

*Решение.* а)  $\text{HCl}$  – сильная кислота, следовательно,  $[\text{H}^+] = 0,1 \text{ моль} / \text{л}$  и  $pH = 1$ . Осмотическое давление  $0,1 \text{ М}$   $\text{HCl}$  находится из уравнения  $\Pi = C_{\Sigma}RT$ , где  $C_{\Sigma}$  – суммарная концентрация всех частиц, заряженных и нейтральных, в растворе. Для  $\text{HCl}$   $C_{\Sigma} = [\text{H}^+] + [\text{Cl}^-] = 2C_0 = 0,2 \text{ моль} / \text{л}$  и  $\Pi(\text{HCl}) = 0,2 \cdot 0,082 \cdot 298 = 4,89 \text{ атм}$ . Осмотическое давление слабой кислоты  $\text{HA}$  не может быть больше осмотического давления  $\text{HCl}$ , так как при одинаковых концентрациях кислот значение степени ее диссоциации меньше, чем для сильной кислоты  $\text{HCl}$ . Следовательно,

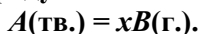
$P(HA) = 0,75P(HCl) = 0,75 \cdot 4,89 = 3,67$  атм. Для  $HA$   
 $C_{\Sigma} = 3,67 / (0,082 \cdot 298) = 0,15$  моль / л. Обозначим  $[A^-] = [H^+] = x$ , то-  
 гда  $[HA] = 0,1 - x$ .  $C_{\Sigma}(HA) = 0,1 - x + 2x = 0,15$  моль / л. Откуда  
 $x = 0,05$  моль / л;  $pH = 1,3$ . Подставив значения равновесных концентра-  
 ций\* 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 выра-  
 жение  $K_a(HA) = [H^+] \cdot [A^-] / [HA] = (0,05 + y) y / (0,05 - y) = 5 \cdot 10^{-2}$  и ре-  
 шая 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  $B$ :**



Для этой реакции при 500 и 600 К 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 пар-  
 циальные 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  $T$  из-  
 вестны значения  $K_p = 1$  и  $K_C = 1,45 \times 10^{-5}$ . Определите при этой  
 температуре:**

---

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



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  $\xi$  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  $\Delta G$ , сравнивая значения константы равновесия  $K_C$  и произведения реакции  $\Pi_C$ :

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

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

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

*Другое решение.*

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

Далее необходимо выяснить, в каком направлении пойдет процесс, т. е. определить знак  $\Delta G$  в уравнении изотермы химической реакции. Для этого нужно сравнить величины константы равновесия  $K_P$  и  $\Pi_P$  или  $K_C$  и  $\Pi_C$  (см. выше). Вычислим начальные парциальные давления  $p^0(B)$  и  $p^0(C)$ :

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

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

$\Pi_P = p^0(B) p^0(C)^2 = 0,25 \cdot 2^2 = 1$ , т. е.  $\Pi_P = K_P$ , следовательно,  $\Delta G = 0$ , что соответствует состоянию равновесия.

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

б)  $\xi = 0$ ;

в)  $\bar{P}_{\text{общ.}} = 0,25 + 2 = 2,25$  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;  $\nu_i$  – стехиометрические коэффициенты компонентов, если стехиометрическое уравнение записано как  $\sum \nu_i Y_i = 0$ . Это позволяет вычислить равновесные количества всех компонентов:  $\xi(AB_3) = (n(AB_3) - n^0(AB_3)) / -1 = -0,45$ ;  $n(AB_3) = 1,45$  моля;

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

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

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

$[B] = 0,1 / 0,1 = 1$  моль / л;  $K_C = [B]^2 = 1$ ;

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

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

$p^0_B = 1 / 0,1 \cdot 0,082 \cdot 300 = 246$  атм;  $\Pi_P = (p^0_B)^2 = 60\,500$ ;

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

**14. Для реакции  $AB_2(\text{тв.}) = A(\text{тв.}) + 2B(\text{г.})$  при температуре  $T$  известно  $\Delta_r G^{\circ}_T = -RT \ln(0,25)$ . Найдите:**

а) давление в системе после установления равновесия, если в предварительно вакуумированный сосуд объемом 1 л поместили по 1 молю  $AB_2$  и  $A$ ;

б) как влияет на равновесие уменьшение:

1) давления; 2) температуры? Ответ обосновать.

*Решение.* а) Из выражения  $\Delta_r G^\circ_T = -RT \ln K_P$  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  $B$  (г.) при  $T = 298 \text{ K}$  ( $n = 0,02$  моля) или при  $T = 1000 \text{ K}$  ( $n = 0,06$  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  $\Delta_r H^\circ_T$ . Из условия задачи  $\Delta_r G^\circ_T = -RT \ln 0,25$  следует, что  $\Delta_r G^\circ_T > 0$ . Очевидно, что и  $\Delta_r S^\circ_T > 0$ . Поскольку  $\Delta_r G^\circ_T = \Delta_r H^\circ_T - T \Delta_r S^\circ_T$ , то  $\Delta_r G^\circ_T$  может быть положительна только в случае, если  $\Delta_r H^\circ_T > 0$ . Для эндотермической реакции уменьшение температуры смещает равновесие в сторону реагентов.

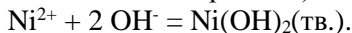
**15. В 1 л 0,010 М раствора  $Ni(NO_3)_2$  добавили 0,021 моля КОН. Выпал осадок  $Ni(OH)_2$  ( $K_L = 1,2 \times 10^{-16}$ ). Определите:**

**а)  $pH$  конечного раствора;**

**б)  $[Ni^{2+}]$ ;**

**в) осмотическое давление раствора  $\Pi$  при 298 К.**

*Решение.* а)  $Ni(NO_3)_2 + 2 \text{ КОН} = Ni(OH)_2(\text{тв.}) + 2 \text{ KNO}_3$ , или (так как  $Ni(NO_3)_2$  и КОН – сильные электролиты):



Учитывая стехиометрию взаимодействия, для осаждения 0,010 молей  $Ni^{2+}$  требуется 0,020 молей  $\text{OH}^-$ . 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:  $Ni(OH)_2(\text{тв.}) = Ni^{2+} + 2 \text{ OH}^-$ ;  $K_L = [Ni^{2+}][\text{OH}^-]^2$ ;

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

в) Чтобы найти  $\Pi$ , необходимо рассчитать концентрацию всех частиц в растворе:

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

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

**16. Гальванический элемент состоит из двух электродов:**

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

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

**а) Напишите полуреакции, протекающие на электродах.**

**б) Рассчитайте ЭДС элемента.**

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

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

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

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

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

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

б) В элементе будет протекать реакция  $Fe^{2+} + Zn = Fe + Zn^{2+}$ .

Значение ЭДС элемента  $\Delta E = -0,478 - (-0,822) = 0,344 \text{ В}$ . 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  $298 \text{ К}$   $\Delta E^{\circ} = (0,059 / 2) \lg K_C$ .

Стандартная ЭДС рассматриваемого элемента

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

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  $0,1 \text{ л } 0,05 \text{ М } FeSO_4$  содержится  $0,005 \text{ моля } Fe^{2+}$ ; количество металлического цинка равно  $0,98 \text{ г} / 65,4 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,015 \text{ моля}$ , следовательно, реакция будет идти

практически до полного исчезновения  $\text{Fe}^{2+}$  в растворе. При этом растворится 0,005 моля цинка и конечные концентрации компонентов в растворе будут:  $[\text{Fe}^{2+}] \approx 0$ ;  $[\text{Zn}^{2+}] = 0,01 + 0,005 / 0,1 = 0,06$  моль / л. Массы металлических пластин:

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

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

**17. Для обратимой элементарной реакции  $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} 2B$  известны константы скорости прямой ( $k_1 = 0,4 \text{ мин}^{-1}$ ) и обратной ( $k_{-1} = 1,0 \text{ л / моль} \cdot \text{мин}$ ) реакций. Определите скорости прямой и обратной реакций в равновесии, если начальные концентрации компонентов:  $C^0(A) = 0,1 \text{ моль / л}$ ,  $C^0(B) = 0$ .**

*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  $x = 0,062 \text{ моль / л}$ ; тогда  $[B] = 0,124$ ;  $[A] = 0,038 \text{ моль / л}$ .

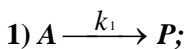
Скорости реакций в прямом ( $v_+$ ) и обратном ( $v_-$ ) направлениях при равновесии равны друг другу:

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

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  $27^\circ\text{C}$  в два раза меньше, чем при  $37^\circ\text{C}$ . Концентрацию  $P$  считать квазистационарной.

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

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

Так как  $\frac{v_{310}}{v_{300}} = 2$ , то  $\frac{k_0 \cdot e^{-E_a/310R} \cdot C(A)}{k_0 \cdot e^{-E_a/300R} \cdot C(A)} = 2$ . Решая это уравнение, находим  $E_a$  для первой стадии реакции:

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

## **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. Пушка-ревский, 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.

#### **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](http://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](http://www.chem.msu.ru)

6. Химический интернет-портал: [www.chemport.ru](http://www.chemport.ru)

7. Научно-популярный портал: [www.elementy.ru](http://www.elementy.ru)

Программа составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВПО и с ОС ВПО, принятым в ФГАОУ ВО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, с учетом рекомендаций ООП ВПО по направлению «020100 химия».

Авторы: Боронин Андрей Иванович, д.х.н., профессор кафедры общей химии ФЕН, в.н.с. ИК СО РАН

  
\_\_\_\_\_

подпись

Козлов Денис Владимирович, доцент кафедры общей химии ФЕН,  
в.н.с. ИК СО РАН

  
\_\_\_\_\_

Куратьева Наталья Владимировна, к.х.н., старший преподаватель ка-  
федры общей химии ФЕН, с.н.с. ИНХ СО РАН

\_\_\_\_\_

Ковтунова Лариса Михайловна, к.х.н., ассистент кафедры общей хи-  
мии ФЕН, н.с. ИК СО РАН

\_\_\_\_\_

Свинцицкий Дмитрий Антонович, к.х.н., старший преподаватель ка-  
федры общей химии ФЕН, н.с. ИК СО РАН

\_\_\_\_\_

Богомяков Артем Степанович, к.х.н., ассистент кафедры общей хи-  
мии ФЕН, с.н.с. МТЦ СО РАН

\_\_\_\_\_

Программа одобрена на заседании кафедры общей химии ФЕН  
НГУ, протокол № 2 от 29 августа 2018 г.

Секретарь кафедры к.х.н., доцент \_\_\_\_\_ Т.В. Астракова