

РАЗДЕЛ V. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (авторы Г.М. Розанцев, Е.Н. Швед)

1. Механизм I: $W = k_e \cdot C([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}, \text{X}^-)$;

$$k_1 \cdot C([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}) \cdot C(\text{X}^-) = (k_{-1} + k_e) \cdot C([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}, \text{X}^-);$$

$$C([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}, \text{X}^-) = \frac{k_1}{k_{-1} + k_e} \cdot C([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}) \cdot C(\text{X}^-)$$

$$W = \frac{k_1 \cdot k_e}{k_{-1} + k_e} \cdot C([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}) \cdot C(\text{X}^-); \quad k = \frac{k_1 \cdot k_e}{k_{-1} + k_e}.$$

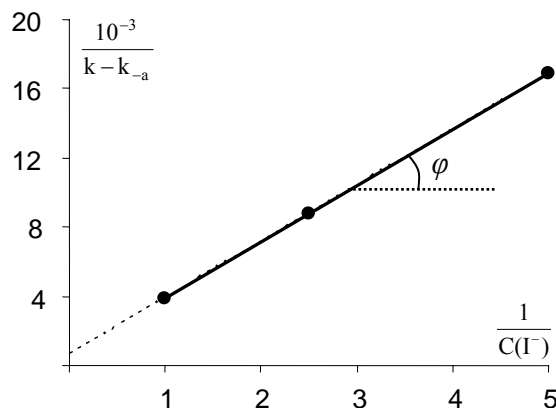
2. Механизм II: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_5]^{2-} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{CN})_5]^{2-} + \text{H}_2\text{O} \quad (k_e; k_{-e})$



3. $k = \frac{k_e \cdot C(\text{I}^-) + k_{-e} \cdot k_{-a}/k_a}{k_{-e}/k_a + C(\text{I}^-)}$. При $C(\text{I}^-) = 0$, $k = k_{-a} = 0.740 \cdot 10^{-5} \text{ (с}^{-1}\text{)}$

4.

$\frac{1}{C(\text{I}^-)}$	5	2.5	1
$\frac{10^{-3}}{k - k_{-a}}$	16.9	8.80	3.88



Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $\frac{1}{k_e - k_{-a}}$; $\text{tg } \varphi = \frac{k_{-e}/k_a}{k_e - k_{-a}}$.

5. Пусть $\frac{1}{k_e - k_{-a}} = n$; $\frac{k_{-e}/k_a}{k_e - k_{-a}} = m$.

$$\text{Тогда } \begin{cases} 16.9 \cdot 10^3 = n + 5 \cdot m \\ 3.88 \cdot 10^3 = n + m \end{cases} \quad m = 3255, n = 625;$$

$$k_e - k_{-a} = \frac{1}{625} = 1.60 \cdot 10^{-3}; \quad k_e = 1.60 \cdot 10^{-3} - 0.740 \cdot 10^{-5} = 1.59 \cdot 10^{-3}.$$

$$\frac{k_{-e}}{k_a} = m \cdot (k_e - k_{-a}) = 3255 \cdot 1.60 \cdot 10^{-3} = 5.21.$$

6. Так как уравнение аниции можно получить, сложив уравнения механизма II, то:

$$K_C = K_e \cdot K_a = \frac{k_e \cdot k_a}{k_{-e} \cdot k_{-a}} = \frac{1.59 \cdot 10^{-3}}{5.21 \cdot 0.74 \cdot 10^{-5}} = 41.2.$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_C = -8.314 \cdot 298 \cdot \ln 41.2 = -9212.7 \text{ (Дж/моль)} \quad (-9.21 \text{ кДж/моль})$$

7.	C, моль/л	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_5]^{2-}$	$+$	Γ^-	\rightleftharpoons	$[\text{Co}(\text{CN})_5\text{I}]^{3-}$	$+$	H_2O
	Исходная	0.1		0.1		0		
	В реакции	x		x		x		
	Равновесная	$0.1 - x$		$0.1 - x$		x		

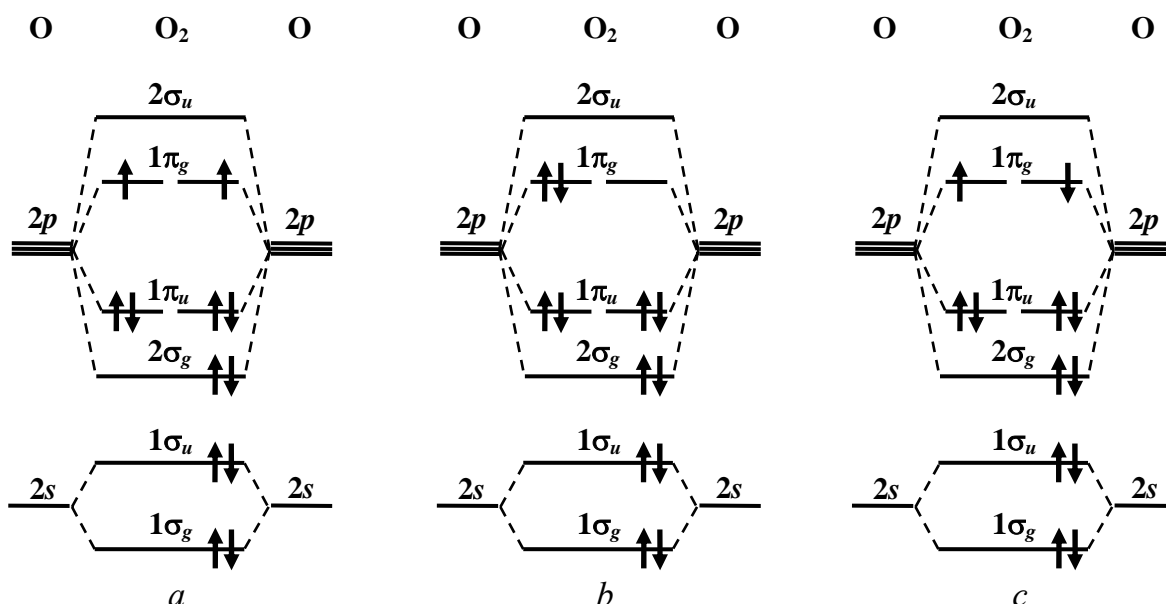
$$K_c = \frac{[[\text{Co}(\text{CN})_5\text{I}]^{3-}]}{[[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_5]^{2-}] \cdot [\Gamma^-]}; \quad 41.3 = \frac{x}{(0.1-x)^2}; \quad x = 0.0614$$

Тогда: $[[\text{Co}(\text{CN})_5\text{I}]^{3-}] = 0.0614$ (моль/л);

$$[[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_5]^{2-}] = 0.1 - 0.0614 = 0.0386 \text{ (моль/л)}.$$

Задача 2 (авторы Т.М. Жиентаев, А.Я. Борщевский)

1. А) a – триплетное основное состояние $^3\Sigma_g^-$, b – синглетное возбуждённое состояние $^1\Delta_g$ с энергией 0.96 эВ, c – синглетное возбуждённое состояние $^1\Sigma_g^+$ с энергией 1.62 эВ.



В) В состояниях a и c наиболее удаленные электроны не спарены и занимают одни и те же разрыхляющие орбитали $1\pi_g$, но в случае c спины антипараллельны, поэтому полный спин $S = 0$ и молекула не обладает собственным магнитным моментом, поэтому она диамагнитна. В основном состоянии a $S = 1$, поэтому обычный кислород парамагнитен. В состоянии b электроны спарены и $S = 0$, так что обе формы синглетного кислорода диамагнитны.

2. А) Уравнение реакции: $*[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+} + \text{O}_2(^3\Sigma_g^-) = [\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+} + \text{O}_2(^1\Delta_g)$

В) Поскольку реакция изомолекулярная, то $\Delta_r H = \Delta_r U$, поэтому энергию возбуждения $\Delta E = 0.96$ эВ, надо перевести в $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, умножая на число Фарадея

$F = eN_A \approx 1.6 \cdot 10^{-19} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} = 96320 \text{ Кл моль}^{-1}$ (N_A – постоянная Авогадро). Имеем $\Delta_r H = 96320 \cdot 0.96 = \underline{92.47 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}}$.

3. А) Предположим, что поглотилось N фотонов ($\lambda = 452 \text{ нм}$), тогда поглощенная световая энергия $E_{\text{свет}} = N \frac{hc}{\lambda}$. При этом образовалось ϕN молекул синглетного кислорода, на что потребовалась энергия $\phi N \Delta E$, где $\Delta E = \Delta_r H / N_A$ – энергия перехода в синглетное состояние $O_2(^1\Delta_g)$, равная 0.96 эВ . Искомая доля равна

$$\alpha = E_{\text{превр.}} / E_{\text{свет}} = \frac{\phi \cdot \Delta_r H \cdot \lambda}{hc N_A} = \frac{0.1 \cdot 92470 \cdot 4.52 \cdot 10^{-7}}{6.63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 6.02 \cdot 10^{23}} = 3.49 \cdot 10^{-2} \approx \underline{3.5\%}$$

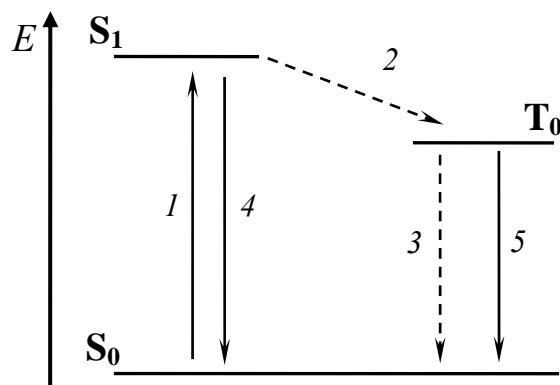
В) Большие квантовые выходы могут иметь цепные реакции, например реакция $H_2 + Cl_2 = 2HCl$, инициируемая фотодиссоциацией Cl_2 .

4. С помощью формулы $\Delta E = E_\phi = \frac{hc}{\lambda}$, где E_ϕ – энергия фотона, рассчитываем длину волны света, которая соответствует переходу $O_2(^3\Sigma_g^-) \rightarrow O_2(^1\Delta_g)$:

$$\lambda = \frac{hc N_A}{\Delta_r H} = \frac{6.63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}{92470} = 1.295 \cdot 10^{-6} \text{ м} = 1295 \text{ нм}$$

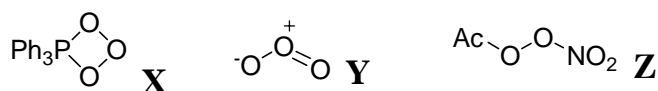
Полученное значение попадает в далекую инфракрасную область, т.е. лежит вне диапазона длин волн видимого света $400\text{--}750 \text{ нм}$. Квант видимого света, обладая большей энергией, чем необходимо, не может вызвать требуемый переход. Видимый свет не способен превратить обычный кислород в синглетный $O_2(^1\Delta_g)$.

5. Переходы $T \rightarrow S$ с испусканием излучения гораздо менее вероятны, чем переходы $S \rightarrow S$. Поэтому переходы 5 из состояния T_0 в S_0 медленные и сопровождаются длительным высвечиванием, то есть соответствуют фосфоресценции. Переходы $S_1 \rightarrow S_0$ (4) быстрые и интенсивные. Они обуславливают флуоресценцию.



6. А) Другая аллотропная модификация кислорода Y – озон. С Ph_3P , он образует озонид X , содержащий связи $P-O$, который при нагревании разлагается.

В) Из анализа состава продуктов следует, что исходным реагентом Z может быть только пероксиацетилнитрат.



Задача 3 (автор А.Я. Борщевский)

1. Для вычисления массы испарившегося вещества надо поток массы умножить на площадь отверстия S и на время испарения τ , после чего находим формулу

$$g = \sqrt{\frac{M}{2\pi \cdot RT}} PS\tau.$$

2. В стационарных условиях число молекул, поступающих в единицу времени в объем I из объема II через отверстие площадью S_2 должно быть равно числу молекул, покидающих объем I через оба отверстия (S_1 и S_2). Составляя уравнение баланса, после сокращения на общие множители получаем $P_I / P_{II} = 1 / (1 + S_1 / S_2)$. При $S_1 = S_2$ имеем А) $P_I / P_{II} = 0.5$. В) Ионный ток Na_2Cl^+ связан с диссоциативной ионизацией только молекул Na_2Cl_2 , а по условию задачи ток NaCl^+ – с ионизацией только молекул NaCl . Потеря массы образцов (на обоих этапах через отверстие 1) происходит за счет испарения в виде мономера и димера. Записываем систему двух уравнений, связывающих продолжительности последовательного испарения двух порций соли с соответствующими навесками:

$$\begin{cases} B(\kappa_{\text{NaCl}} I_{\text{NaCl}^+} + \sqrt{2}\kappa_{\text{Na}_2\text{Cl}_2} I_{\text{Na}_2\text{Cl}^+})\tau_1 = g_1 \\ B(\kappa_{\text{NaCl}} I'_{\text{NaCl}^+} + \sqrt{2}\kappa_{\text{Na}_2\text{Cl}_2} I'_{\text{Na}_2\text{Cl}^+})\tau_2 = g_2 \end{cases} \quad (1)$$

где $B = \sqrt{\frac{\pi M_{\text{NaCl}} T}{2R}} r_1^2 = 2.83855 \cdot 10^{-7} \text{ К} \cdot \text{м} \cdot \text{с}$. При этом учтена формула (1), данная в условии, что ионные токи в задаче безразмерны, $S_1 = \pi r_1^2$, и что масса димера равна удвоенной массе мономера. После перевода в необходимых случаях величин, данных в условии, в систему единиц СИ и численного решения системы (1) относительно неизвестных κ , находим

$$\kappa_{\text{NaCl}} = 3.7563562 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{К}^{-1}, \quad \kappa_{\text{Na}_2\text{Cl}_2} = 9.3932227 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{К}^{-1}$$

С) Подставляя в формулу (1) из условия задачи, получаем для парциальных давлений

$$P_{\text{NaCl}} = 0.33807206 \text{ Па} = 3.3365 \cdot 10^{-6} \text{ атм},$$

$$P_{\text{Na}_2\text{Cl}_2} = 0.10323261 \text{ Па} = 1.0188 \cdot 10^{-6} \text{ атм}.$$

Д) Вычисляем константу равновесия реакции димеризации $2\text{NaCl}(\text{г}) = \text{Na}_2\text{Cl}_2(\text{г})$:

$$K_p = \frac{P_{\text{Na}_2\text{Cl}_2}}{P_{\text{NaCl}}^2} = 91520.424 \text{ атм}^{-1}$$

Е) Стандартную энтальпию димеризации находим по формуле

$$\Delta_d H_{900}^0 = -RT \ln K_p + T\Delta_d S_{900}^0 = -8.314 \cdot 0.9 \cdot 11.424317 + 0.9 \cdot (417.391 - 2 \cdot 270.591) = -85.483593 - 0.9 \cdot 123.791 = \underline{-196.89549} \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

«Реакция» сублимации записывается в виде $\text{NaCl(тв)} = \text{NaCl(г)}$. При этом $K_p = P_{\text{NaCl}}$. Для энтальпии сублимации имеем

$$\Delta_s H_{900}^0 = -RT \ln P_{\text{NaCl}} + T\Delta_s S_{900}^0 = -8.314 \cdot 0.9 \cdot (-12.610588) + 0.9 \cdot (270.591 - 132.681) = 94.359984 + 0.9 \cdot 137.91 = \underline{218.47897} \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

3. При диссоциации каждая молекула NaCl дает либо пару ионов (Na^+ , Cl^-), либо пару атомов (Na, Cl), поэтому $P_{\text{Na}^+} = P_{\text{Cl}^-} = x$ и $P_{\text{Na}} = P_{\text{Cl}} = y$. Данное условие предполагает, что перезарядка частиц на стенках ячейки (столкновения частиц в объеме настолько редки, что ими можно пренебречь) не приводит к смещению равновесия. А) Для расчета давлений ионов исходим из равновесия $\text{NaCl(г)} = \text{Na}^+(\text{г}) + \text{Cl}^-(\text{г})$. Имеем

$$K_p(900\text{K}) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{900}^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta_r H_{900}^0 + T\Delta_r S_{900}^0}{RT}\right) =$$

$$= \exp\left[\frac{-(-244.585 + 613.992 + 190.64) + 0.9 \cdot (176.211 + 170.809 - 270.591)}{8.314 \cdot 0.9}\right] = 3.068528 \cdot 10^{-29} \text{ атм}$$

$$\frac{x^2}{P_{\text{NaCl}}} = K_p \rightarrow x = \sqrt{P_{\text{NaCl}} K_p} = \sqrt{3.3365 \cdot 10^{-6} \cdot 3.068528 \cdot 10^{-29}} = \underline{1.011837 \cdot 10^{-17}} \text{ атм}$$

В) Аналогичным образом из равновесия $\text{NaCl(г)} = \text{Na(г)} + \text{Cl(г)}$ вычисляем давления Na и Cl:

$$K_p(900\text{K}) = \exp\left[\frac{-(123.971 + 99/44 + 190.64) + 0.9 \cdot (189.969 + 176.571 - 270.591)}{8.314 \cdot 0.9}\right] =$$

$$= 9.5561046 \cdot 10^{-20} \text{ атм}$$

$$y = \sqrt{3.3365 \cdot 10^{-6} \cdot 9.5561046 \cdot 10^{-20}} = \underline{5.6465867 \cdot 10^{-13}} \text{ атм}$$

С) Для расчета давления электронов можно воспользоваться равновесием $\text{Na(г)} = \text{Na}^+(\text{г}) + \text{e}^-(\text{г})$, имея в виду, что давления P_{Na^+} и P_{Na} уже известны. Сначала находим константу равновесия:

$$K_p(900\text{K}) = \exp\left[\frac{-(0 + 613.992 - 99.44) + 0.9 \cdot (43.834 + 170.809 - 176.571)}{8.314 \cdot 0.9}\right] = 1.3299972 \cdot 10^{-28} \text{ атм}$$

Далее $\frac{xP_{\text{e}^-}}{y} = K_p \rightarrow P_{\text{e}^-} = \frac{5.6465867 \cdot 10^{-13}}{1.011837 \cdot 10^{-17}} \cdot 1.3299972 \cdot 10^{-28} = \underline{7.4220892 \cdot 10^{-24}} \text{ атм}$

Можно также использовать равновесие $\text{Cl}^-(\text{г}) = \text{Cl(г)} + \text{e}^-(\text{г})$, что даст тот же результат.