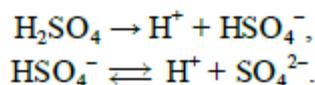


Задача №1

Определите pH 1.00 % раствора серной кислоты плотностью $\rho_p = 1.005$ г/мл, считая, что ее диссоциация по первой ступени протекает практически необратимо, а по второй – характеризуется концентрационной константой равновесия $K_{aII} = 0.012$. (10 баллов)

Решение:

В соответствии с условием диссоциацию серной кислоты следует рассматривать как стадийный процесс:



Массовая доля кислоты связана с её молярной концентрацией следующим образом:

$$\begin{aligned} \omega_{\text{H}_2\text{SO}_4} &= \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{m_p} = \frac{n_{\text{H}_2\text{SO}_4} M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{V_p \rho_p} = \frac{c_{\text{H}_2\text{SO}_4} M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{\rho_p}, \text{ откуда } c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{\omega_{\text{H}_2\text{SO}_4} \rho_p}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}, \\ c_{\text{H}_2\text{SO}_4} &= \frac{0.01 \cdot 1005 \text{ г/л}}{98.08 \text{ г/моль}} = 0.1025 \text{ моль/л}. \end{aligned}$$

Константа равновесия процесса диссоциации серной кислоты по второй ступени:

$$K_{aII} = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]}.$$

Материальный баланс по сульфатам (с учётом того, что диссоциация серной кислоты по первой ступени протекает практически необратимо, а, значит, равновесная концентрация серной кислоты практически равна нулю):

$$c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}].$$

Условие электронейтральности раствора (баланс по зарядам):

$$[\text{H}^+] = [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}].$$

Решение этих трёх уравнений относительно равновесной концентрации протонов имеет вид:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \frac{\sqrt{(K_{aII} + c_{\text{H}_2\text{SO}_4})^2 + 4K_{aII}c_{\text{H}_2\text{SO}_4}} - K_{aII} + c_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{2}; \\ [\text{H}^+] &= 0.112 \text{ моль/л}, \text{ pH} = -\lg[\text{H}^+] = 0.95. \end{aligned}$$

Задача №2

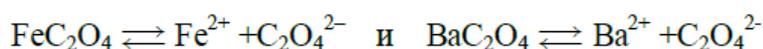
Определите концентрацию ионов Ba^{2+} в насыщенном водном растворе над осадками малорастворимых оксалатов FeC_2O_4 и BaC_2O_4 , (произведения растворимости $2.0 \cdot 10^{-7}$ и $1.1 \cdot 10^{-7}$, соответственно). (10 баллов)

Ответ:

$$[\text{Ba}^{2+}] = 2.0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Решение:

Гетерогенные равновесия:



характеризуются константами:

$$PP_1 = [\text{Fe}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 2.0 \cdot 10^{-7} \quad (1)$$

$$PP_2 = [\text{Ba}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1.1 \cdot 10^{-7} \quad (2)$$

Поскольку раствор электронейтрален, то должно выполняться условие:

$$[\text{Fe}^{2+}] + [\text{Ba}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \quad (3)$$

Т. о. мы имеем систему трёх уравнений с тремя неизвестными, её решение:

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{PP_1}{\sqrt{PP_1 + PP_2}} = \frac{2.0 \cdot 10^{-7}}{\sqrt{(2.0 + 1.1) \cdot 10^{-7}}} \text{ моль/л} = 3.6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л,}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{PP_2}{\sqrt{PP_1 + PP_2}} = \frac{1.1 \cdot 10^{-7}}{\sqrt{(2.0 + 1.1) \cdot 10^{-7}}} \text{ моль/л} = 2.0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л,}$$

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Ba}^{2+}] = 5.6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Разбалловка:

1 Выражения для PP (1) и (2)	30 %
2 Условие электронейтральности (3)	50 %
3 Численное решение	20 %.
ИТОГО:	100 %

Задача №3

Некоторое количество вещества, растворенное в 100 г бензола, понижает точку его замерзания на 1.28 °С. То же количество вещества, растворенное в 100 г воды, понижает точку ее замерзания на 1.395 °С. Вещество имеет в бензоле нормальную молярную массу, а в воде полностью диссоциировано. На сколько ионов вещество диссоциирует в водном растворе? Криоскопические постоянные бензола и воды соответственно равны 5.12 и 1.86 (К·кг)/моль. (10 баллов)

Решение:

Для раствора вещества в бензоле:

$\Delta T(\text{кр}) = C_m \cdot K(\text{C}_6\text{H}_6)$, $C_m = n/0.1 = 10n$, где n – количество растворенного вещества. Соответственно, $n = 1.28/(10 \cdot 5.12) = 0.025$ моль.

Для раствора вещества в воде: $\Delta T(\text{кр}) = i \cdot C_m \cdot K(\text{H}_2\text{O})$, где i – изотонический коэффициент, характеризующий увеличение числа частиц в растворе в результате диссоциации. Таким образом, для водного раствора $n = 1.395/(1.86 \cdot 10 \cdot i) = 0.075/i$.

Поскольку в обоих случаях использовали одинаковое количество вещества, то $0.075/i = 0.025$ и $i = 3$.

Следовательно, одна формульная единица вещества при диссоциации в водном растворе образует 3 частицы.

Задача №4

1) В какую сторону сместится равновесие реакции $2A(g) \leftrightarrow 2B(g) + D(g)$, если увеличить давление в системе в 2 раза и одновременно понизить температуру на $30\text{ }^\circ\text{C}$? Температурные коэффициенты скоростей прямой и обратной реакции равны 2.7 и 3.3 соответственно.

2) Считая, что для данной реакции правило Вант-Гоффа выполняется в широком температурном интервале, в том числе в интервале $360\div 370\text{ K}$, оцените тепловые эффекты прямой и обратной реакций. (15 баллов)

Решение:

Рассмотрим для обратимой системы $2A(g) \leftrightarrow 2B(g) + D(g)$ совместное влияние изменения температуры и давление на скорость прямой и обратной реакций.

Для прямой реакции:

а) влияние температуры:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{30}{10}} = 2.7^3 = 19.68. \text{ Таким образом, при снижении температуры на } 30\text{ }^\circ\text{C}$$

скорость прямой реакции уменьшается в 19.68 раза.

б) влияние давления:

$$v_{np} = k_{np} (C_A)^2$$

после увеличения давления в 2 раза

$$v'_{np} = k_{np} (2C_A)^2 = 4k_{np} (C_A)^2.$$

Отношение скоростей прямой реакции до и после изменения давления:

$$v'_{np} / v_{np} = 4.$$

Совместное действие двух факторов на скорость прямой реакции:

$$4/19.68 = 0.203 = 1/5.$$

Таким образом, скорость прямой реакции уменьшится в 5 раз.

Для обратной реакции:

а) влияние температуры:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{30}{10}} = 3.3^3 = 35.94.$$

Таким образом, при снижении температуры на $30\text{ }^\circ\text{C}$ скорость обратной реакции уменьшается в 35.94 раза.

б) влияние давления:

$$v_{обр} = k_{обр} (C_B)^2 \cdot C_D,$$

после увеличения давления в 2 раза:

$$v'_{обр} = k_{обр} (2C_B)^2 \cdot 2C_D = 8k_{обр} (C_B)^2 \cdot C_D$$

Отношение скоростей прямой реакции до и после изменения давления:

$$v'_{обр} / v_{обр} = 8.$$

Совместное действие двух факторов на скорость обратной реакции:

$$8/35.94 = 0.223 = 1/4.48.$$

Таким образом, скорость обратной реакции уменьшится в 4.48 раза. Равновесие смещается в сторону образования исходных веществ, так как скорость прямой реакции уменьшается сильнее, чем обратной.

Тепловой эффект прямого процесса равен разности энергий активации прямой и обратной реакции.

Энергию активации рассчитываем по уравнению: $E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$.

$$E_{a(пр)} = \frac{8.314 \cdot 360 \cdot 370}{10} \ln 2.7 = 110.7 \text{ кДж},$$

$$E_{a(обр)} = \frac{8.314 \cdot 360 \cdot 370}{10} \ln 3.3 = 132.2 \text{ кДж}.$$

$$\Delta H_{пр} = 110.7 - 132.2 = -21.5 \text{ кДж} = -\Delta H_{обр}.$$

Задача №5

1) В рамках метода ТКП (теория кристаллического поля) опишите электронное строение и магнитные свойства следующих комплексных соединений кобальта и объясните, как и почему изменяются их окислительно-восстановительные свойства:

а) $[\text{CoF}_6]^{4-}$ и $[\text{CoF}_6]^{3-}$ б) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

2) Известно, что комплексные соединения кобальта (III) имеют три характерные полосы поглощения:

	ν, cm^{-1}		
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	13000	21200	29550
$[\text{CoF}_6]^{3-}$	8000	16500	24700

а) Определите длину волны каждого максимума поглощения в нм и укажите, какие из них обуславливают окраску этих комплексных соединений.

б) Объясните различие в оптических свойствах этих комплексных соединений.

Решение:

1) Электронное строение ионов $\text{Co}^{2+}[\text{Ar}]3d^7$ и $\text{Co}^{3+}[\text{Ar}]3d^6$ определяет в зависимости от силы поля лигандов возможность образования как высокоспиновых, так и низкоспиновых октаэдрических комплексов.

а) Поскольку из положения в спектрохимическом ряду лигандов следует, что F^- является лигандом слабого поля, то электронное строение комплексных ионов $[\text{CoF}_6]^{4-}$ и $[\text{CoF}_6]^{3-}$ соответствует высокоспиновым комплексам с $(t_{2g})^5(e_g)^2$ и $(t_{2g})^4(e_g)^2$ электронными конфигурациями $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Co}(\text{III})$.



Чем больше величина ЭСКП, тем более устойчиво состояние комплексной частицы. Для того чтобы повысить ЭСКП комплексному иону $[\text{CoF}_6]^{3-}$ необходимо принять электрон на более устойчивые низкоэнергетические t_{2g} орбитали, следовательно ион $[\text{CoF}_6]^{3-}$ должен проявлять сильные окислительные свойства.

В связи с наличием неспаренных электронов на (t_{2g}) и (e_g) комплексные частицы $[\text{CoF}_6]^{4-}$ и $[\text{CoF}_6]^{3-}$ проявляют парамагнитные свойства.

б) Замена F^- иона на молекулы аммиака, лиганда более сильного поля, приводит к увеличению энергии расщепления и формированию низкоспиновых комплексов со следующими электронными конфигурациями:

$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} (t_{2g})^6 (e_g)^1 \quad \text{ЭСКП} = 6 \cdot 0,4\Delta - 1 \cdot 0,6\Delta = 1,8\Delta$$

$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} (t_{2g})^6 (e_g)^0 \quad \text{ЭСКП} = 6 \cdot 0,4\Delta = 2,4\Delta$$

Чем больше величина ЭСКП, тем более устойчиво состояние комплексной частицы. Для того чтобы повысить ЭСКП комплексному иону $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ выгодно отдать электрон с e_g орбитали, следовательно ион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ должен проявлять сильные восстановительные свойства.

В связи с наличием одного неспаренного электрона на e_g орбитали комплексная частица $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ проявляет парамагнитные свойства. Из-за отсутствия неспаренных электронов комплексная частица $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ проявляет диамагнитные свойства.

2) Известно, что комплексные соединения кобальта (III) имеют три характерные полосы поглощения:

	$\nu, \text{см}^{-1}$		
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	13000	21200	29550
$[\text{CoF}_6]^{3-}$	8000	16500	24700

а) Пересчёт $\nu, \text{см}^{-1}$ в $\lambda, \text{нм}$ ведём с учётом того, что $1 \text{ см} = 10^7 \text{ нм}$, а значит $\nu(\text{см}^{-1}) = 10^7 / \lambda(\text{нм})$

	$\lambda, \text{нм}$		
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	769	472	338
$[\text{CoF}_6]^{3-}$	1250	606	405

б) Окраска комплексных соединений обусловлена наличием полос поглощения в видимом диапазоне спектра (380-760 нм).

Комплексный ион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ поглощает видимые сине-голубые лучи (472 нм), а значит его цвет жёлто-оранжевый.

Комплексный ион $[\text{CoF}_6]^{3-}$ поглощает видимые оранжевые (606 нм) и фиолетовые (404 нм) лучи, а значит его цвет предположительно зелёный.

Разбалловка:

Описание электронного строения комплексных ионов по ТКП..4 балла

Определение окислительно-восстановительных свойств комплексных ионов2 балла

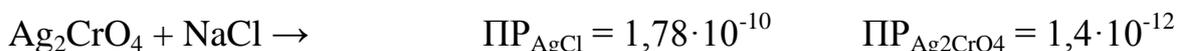
Определение магнитных свойств2 балла (по 0,5 за каждый ион)

Расчёт $\lambda, \text{нм}$ 5 баллов

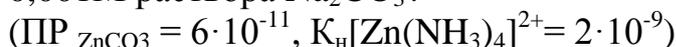
Объяснение оптических свойств4 балла

Задача №6

1) Закончите уравнения реакций, протекающих в растворе; составьте и рассчитайте константы равновесия данных реакций, исходя из приведённых констант равновесия; определите в какую сторону смещено химическое равновесие каждой реакции:

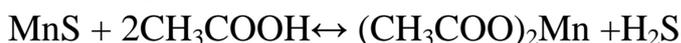


2) Произойдет ли образование осадка карбоната цинка, если к 400 мл 0,05М раствора $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, содержащего 0,025 моль NH_3 , прибавить 600 мл 0,001М раствора Na_2CO_3 ?



(15 баллов)

Решение:



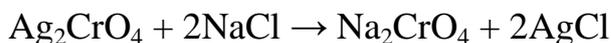
$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]^2 \cdot [\text{Mn}^{2+}] \cdot [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]^2}$$

Чтобы выразить константу равновесия данной реакции, зная $K_{\text{aCH}_3\text{COOH}}$, PP_{MnS} и $K_{\text{a1 H}_2\text{S}}$, $K_{\text{a2 H}_2\text{S}}$, необходимо умножить числитель и знаменатель на $[\text{H}^+]^2$ и $[\text{S}^{2-}]$, тогда получим:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]^2 \cdot [\text{Mn}^{2+}] \cdot [\text{H}_2\text{S}] \cdot [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]^2 \cdot [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]} = \frac{\text{PP}_{\text{MnS}} \cdot K_{\text{a}}^2 \text{CH}_3\text{COOH}}{K_{\text{a1 H}_2\text{S}} \cdot K_{\text{a2 H}_2\text{S}}}$$

$$K = 2,5 \cdot 10^{-10} \cdot (1,8 \cdot 10^{-5})^2 / 6 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-14} = 1,35 \cdot 10^2 > 1$$

Равновесие смещено в сторону продуктов реакции.



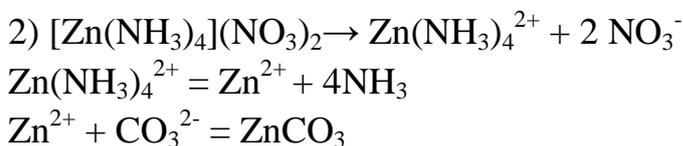
$$K = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{Cl}^-]^2} = \frac{\text{PP}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}{\text{PP}_{\text{AgCl}}^2} = \frac{1,4 \cdot 10^{-12}}{(1,78 \cdot 10^{-10})^2} = 0,44 \cdot 10^8 > 1$$

Равновесие смещено в сторону продуктов реакции.



$$K = \frac{[\text{NH}_3]^4}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}][\text{S}^{2-}]} = \frac{K_{\text{н}}(\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+})}{\text{ПР}_{\text{ZnS}}} = \frac{2 \cdot 10^{-9}}{1,6 \cdot 10^{-24}} = 1,25 \cdot 10^{15} > 1$$

Равновесие смещено в сторону продуктов реакции.



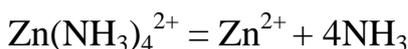
Определим концентрации веществ в растворе с учётом разбавления (смешиваются два раствора объёмами 400 и 600 мл):

$$C([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2) = 0,02\text{M} \quad (0,4 \cdot 0,05 = C \cdot 1, C=0,02\text{M})$$

$$C(\text{NH}_3) = 0,01\text{M} \quad (0,4 \cdot 0,025 = C \cdot 1, C=0,01\text{M})$$

$$C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 6 \cdot 10^{-4}\text{M} \quad (0,6 \cdot 0,001 = C \cdot 1, C=0,0006\text{M})$$

Определяем концентрацию Zn^{2+}



$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]} \quad K_{\text{н}} = \frac{x(0,01+x)^4}{0,02-x} = \frac{x(0,01)^4}{0,02}$$

Т.к. $C/K > 100$, в выражении $0,02-x$, значением x можно пренебречь.

В связи с добавлением изб. количества NH_3 равновесие реакции $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} = \text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3$ сильно смещено влево, значит значением x в выражении $0,01+x$ также можно пренебречь, тогда $x=0,004\text{M}$

$$C(\text{Zn}^{2+}) = 0,004\text{M}$$

Т.к. Na_2CO_3 – сильный электролит и раствор разбавленный:

$$C(\text{CO}_3^{2-}) = 0,0006\text{M}$$

$$C(\text{Zn}^{2+}) \cdot C(\text{CO}_3^{2-}) = 4 \cdot 10^{-3} \cdot 6 \cdot 10^{-4} = 2,4 \cdot 10^{-6} > 6 \cdot 10^{-11}$$

$C(\text{Zn}^{2+}) \cdot C(\text{CO}_3^{2-}) > \text{ПР}(\text{ZnCO}_3)$ значит осадок карбоната цинка образуется.

Разбалловка:

Составление констант равновесия реакций в п.1)3 балла
(по 1 баллу за реакцию).

Расчёт констант равновесия и вывод о смещении равновесия.....3 балла

Уравнения диссоциации $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$1 балл

Определение молярных концентраций Zn^{2+} , NH_3 , CO_3^{2-} 6 баллов
(по 2 балла)

Условие образования осадка.....2 балла

Задача №7

После накачки 1.6 моль NH_3 в емкость 1.6 л при 25°C систему разогрели до 227°C . В результате давление поднялось до 4.85 МПа. Рассчитайте относительную плотность по воздуху газа после нагревания. (15 баллов)

Решение:

Определим число моль газа в системе после нагревания:

$n = (PV)/RT = (4.85 \cdot 10^6 \cdot 1.6 \cdot 10^{-3}) / (8.314 \cdot 500) = 1.867$ моль. Количество газа в системе превышает исходное количество аммиака ($1.867 > 1.6$), поэтому делаем вывод о частичном разложении аммиака по схеме:

$2\text{NH}_3 \leftrightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$. Обозначим через x равновесное количество образовавшегося при разложении азота, тогда равновесные количества веществ в системе после нагревания составят: $1.6 - 2x$ (NH_3), $3x$ (H_2). Решив уравнение $1.6 - 2x + x + 3x = 1.867$, получим $x = 0.135$.

Таким образом, равновесные количества веществ составят: $n(\text{N}_2) = 0.135$, $n(\text{H}_2) = 0.405$, $n(\text{NH}_3) = 1.33$ моль.

Молярные (объемные) доли веществ равны:

$x(\text{N}_2) = 0.135/1.867 = 0.072$, $x(\text{H}_2) = 0.405/1.867 = 0.217$, $x(\text{NH}_3) = 1 - (0.072 + 0.217) = 0.711$.

Средняя молярная масса газовой смеси:

$M = 0.072 \cdot 28 + 0.217 \cdot 2 + 0.711 \cdot 17 = 14.537$.

Относительная плотность смеси по воздуху: $D = 14.537/28.95 = 0.503$.