

РАЗДЕЛ II. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор Борщевский А.Я.)

1. Требование $K_p = 1$ эквивалентно $\Delta_r G^\circ(2) = 0$, поэтому

$$\Delta_r H^\circ(2) - T\Delta_r S^\circ(2) = 0, \quad (1)$$

откуда

$$T_{\text{дисс}}(2) = \frac{\Delta_r H^\circ(2)}{\Delta_r S^\circ(2)}$$

Из данных таблицы находим изменение энтальпии и энтропии в реакции (2) при стандартной температуре 273.15 К:

$$\Delta_r H^\circ(298.15) = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2) + \frac{1}{2}\Delta_f H^\circ(\text{O}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 0 + 0 - (-241.8) = 241.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\Delta_r S^\circ(298.15) = S^\circ(\text{H}_2) + \frac{1}{2}S^\circ(\text{O}_2) - S^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 130.6 + 0.5 \cdot 205.0 - 188.7 = 44.4 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Считая, что $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ не зависят от температуры, получаем

$$T_{\text{дисс}}(2) = \frac{\Delta_r H^\circ(298.15)}{\Delta_r S^\circ(298.15)} = \frac{241800}{44.4} = 5446 \text{ К}.$$

Полученная температура слишком высока даже с учетом приблизительности оценки, и поэтому разложение воды в газовой фазе непригодно для практического использования.

2. Поскольку реакция (4) является комбинацией реакций (2) и (3), то

$$\Delta_r H^\circ(4) = \Delta_r H^\circ(2) - \Delta_r H^\circ(3).$$

Величину $\Delta_r H^\circ(3)$ найдем из условия $\Delta_r G^\circ(3) = 0$ при 400 К:

$$\Delta_r H^\circ(3) - T\Delta_r S^\circ(3) = 0 \rightarrow \Delta_r H^\circ(3) = T\Delta_r S^\circ(3) = 400 \cdot (-54.9) = -22.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Разность энтропий неизвестных веществ $X_{(\text{тв.})}$ и $XO_{(\text{тв.})}$ оценим из данных для свинца и бериллия в таблице. Хотя эти элементы сильно отличаются по атомной массе и положению в периодической системе, можно заметить, что для реакции (3) или (4) с участием этих двух металлов $\Delta_r S^\circ$ различаются достаточно слабо, что делает оценку обоснованной. Среднее арифметическое между $\Delta_r S^\circ(4, \text{Pb})$ и $\Delta_r S^\circ(4, \text{Be})$ составляет $99.4 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Имеем

$$\Delta_r H^\circ(4) = 241.8 - (-22.0) = 263.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

При искомой температуре T_x полагаем $\Delta_r G^\circ(4) = 0$, откуда

$$T_x(4) = \frac{263800}{99.4} = 2653 \text{ К}.$$

3. Для процесса (6) при 500 К и давлении пара 1 атм

$$\Delta_r H^\circ(6) - T\Delta_r S^\circ(6) = 0 \Rightarrow \Delta_r H^\circ(6) = T\Delta_r S^\circ(6).$$

Изменение энтропии оценим из данных для аналогичного процесса с участием свинца и бериллия, взятых из таблицы, $\Delta_r S^\circ(6, \text{Pb}) = 110.5 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, $\Delta_r S^\circ(6, \text{Be}) = 126.74 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. Среднее арифметическое составляет $118.6 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. Поэтому для неизвестного элемента **X** энтальпия сублимации

$$\Delta_r H^\circ(6) = 500 \cdot 118.6 = 59.3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1} \approx 60 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

Для высокотемпературной стадии (5), которая является суммой реакций (4) и (6), получаем

$$\Delta_r H^\circ(5) = 263.8 + 59.3 = 323.1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1},$$

$$\Delta_r S^\circ(5) = 99.4 + 118.6 = 218.0 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}.$$

Находим температуру данной стадии

$$T_x(5) = \frac{323100}{218.0} = 1482 \text{ К},$$

что довольно близко к допустимой.

4.

Реакция	$\Delta_r H^\circ$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta_r S^\circ$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$\Delta_r G^\circ$, кДж·моль ⁻¹
$\text{X}_{(\text{тв.})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г.})} = \text{XO}_{(\text{тв.})} + \text{H}_{2(\text{г.})}$	-22.0	-54.9	-5.6
$\text{XO}_{(\text{тв.})} = \text{X}_{(\text{г.})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{г.})}$	323.1	218.0	258.1
$\text{X}_{(\text{тв.})} = \text{X}_{(\text{г.})}$	59.3	118.6	23.9

5. Элемент **X** должен быть достаточно летучим с величиной $\Delta_{\text{ат}} H^\circ(\text{X}, \text{тв.})$ менее $60 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. В то же время, элемент должен образовывать нелетучий оксид, для которого величина $\Delta_r H^\circ(\text{XO}, \text{тв.})$ при 400 К близка к $-220 \div -230 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Из элементов, приведенных в соответствующей таблице, лучше всего этим требованиям удовлетворяет кадмий.

Задача 2 (автор Серяков С.А.)

1. Если радиус первой координационной сферы r , то члены ряда (1) таковы:

a	1	2
R_a	r	$\sqrt{2} \cdot r$
$N^{(a)}$	4	4
$\frac{U_a}{N_A}$	$-\frac{e^2}{\pi \epsilon_0 \cdot r}$	$+\frac{e^2}{\sqrt{2} \pi \epsilon_0 \cdot r}$

Суммируя эти члены, получим:

$$U_{1-2} = -\frac{N_A \cdot e^2}{\pi \epsilon_0 \cdot r} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\right) \approx -\frac{0.2929 \cdot N_A \cdot e^2}{\pi \epsilon_0 \cdot r};$$

$$U_{1-2} = -\frac{0.2929 \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \cdot (1.6 \cdot 10^{-19})^2}{3.1416 \cdot 8.85 \cdot 10^{-12} \cdot 3 \cdot 10^{-10}} = -5.413 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль} = -541.3 \text{ кДж/моль}.$$

2. Из U_∞ можно выразить A :

$$U_\infty = -\frac{N_A \cdot A \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r} \Rightarrow A = -\frac{4\pi\epsilon_0 \cdot U_\infty \cdot r}{N_A \cdot e^2};$$

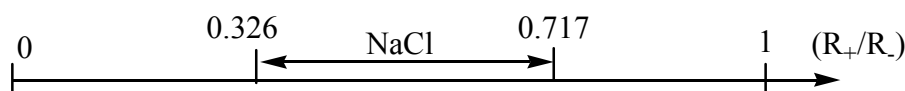
$$A = -\frac{-4 \cdot 3.1416 \cdot 8.85 \cdot 10^{-12} \cdot 7.432 \cdot 10^5 \cdot 3 \cdot 10^{-10}}{6.022 \cdot 10^{23} \cdot (1.6 \cdot 10^{-19})^2} = 1.6084.$$

3. а) i) Приравнявая выражение (2) для NaCl и (2а) для CsCl, в результате преобразований имеем:

$$\frac{A_{NaCl}}{(R_+ + R_-)} = \frac{A_{CsCl}}{R_- (\rho_{CsCl} + 1)}, \text{ получим } (R_+/R_-)_c = \frac{A_{NaCl} \cdot (\rho_{CsCl} + 1)}{A_{CsCl}} - 1 \approx 0.7172.$$

По аналогии: ii) $\frac{A_{ZnS} \cdot (\rho_{CsCl} + 1)}{A_{CsCl}} - 1 \approx 0.6096$; iii) $\frac{A_{ZnS} \cdot (\rho_{NaCl} + 1)}{A_{NaCl}} - 1 \approx 0.3256$.

б) Нетрудно заметить, что в интервале (0.3256; 0.7172) наиболее устойчивым окажется структурный тип хлорида натрия:



4. а) Из (4), преобразуя, получим:

$$\frac{A_i \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot R_0^{n-1} - n \cdot N^{(1)} \cdot B = 0 \Rightarrow R_0 = \sqrt[n-1]{\frac{4\pi\epsilon_0 \cdot n \cdot N^{(1)} \cdot B}{A_i \cdot e^2}}$$

б) Преобразуем сначала второе слагаемое, вынеся за скобки N_A/R_0 :

$$U(R_0) = -\frac{N_A}{R_0} \left(\frac{A_i Z^2}{4\pi\epsilon_0} - \frac{B \cdot N^{(1)}}{R_0^{n-1}} \right) = -\frac{N_A}{R_0} \left(\frac{A_i Z^2}{4\pi\epsilon_0} - \frac{A_i Z^2 B \cdot N^{(1)}}{4\pi\epsilon_0 \cdot n \cdot B \cdot N^{(1)}} \right) = -\frac{N_A A_i Z^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right), \text{ далее}$$

$$-\frac{U(R_0)}{N_A} = \frac{A_i Z^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) = \left(1 - \frac{1}{n} \right) \cdot \frac{A_i Z^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{A_i \cdot Z^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot n \cdot N^{(1)} \cdot B} \right)^{\frac{1}{n-1}};$$

$$U(R_0) = -\frac{N_A}{(n \cdot N^{(1)} \cdot B)^{\frac{1}{n-1}}} \cdot \left(\frac{A_i Z^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^{\frac{n}{n-1}} \cdot \left(1 - \frac{1}{n} \right).$$

5. а) i)–iii) Рассчитанные значения n_c представлены в таблице:

Равновесие	«CsCl» ↔ «NaCl»	«CsCl» ↔ «ZnS»	«NaCl» ↔ «ZnS»
n_c	33.439	9.455	6.266

б) Сопоставляя выражения для энергии, можно сделать вывод о том, что:

$n > 33.44$ CsCl устойчивее NaCl, CsCl устойчивее ZnS, NaCl устойчивее ZnS

$9.46 < n < 33.44$ NaCl устойчивее CsCl, CsCl устойчивее ZnS, NaCl устойчивее ZnS

$6.27 < n < 9.46$ NaCl устойчивее CsCl, ZnS устойчивее CsCl, NaCl устойчивее ZnS

$n < 6.27$ NaCl устойчивее CsCl, ZnS устойчивее CsCl, ZnS устойчивее NaCl

Таким образом:

i) $n = 5$: ZnS, NaCl, CsCl

ii) $n = 15$ и iii) $n = 25$: NaCl, CsCl, ZnS

iv) $n = 35$: CsCl, NaCl, ZnS

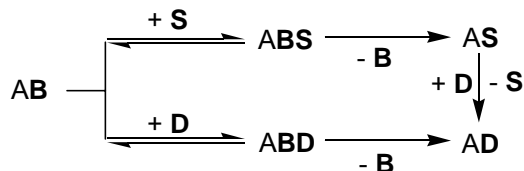
Комментарий. С ростом n более устойчивы структуры с высокими координационными числами, так что при рассмотрении этого вопроса даже без расчета n_c можно угадать три из четырех ответов.

Задача 3 (авторы Розанцев Г.М., Швед Е.Н.)

1. Ион Pt^{2+} имеет электронную формулу $d^8s^0p^0$. Конфигурация комплексов $Pt(PEt_3)_2LCl$ – квадрат, так как они диамагнитны (гибридизация dsp^2).



2. Так как при $C_X = 0$ $k_{exp} > 0$, то реакция идет по параллельно-последовательной схеме. Схема реакции имеет вид:



Здесь $B - Cl^-$; $D - X$ и $S -$ растворитель.

3. $\frac{dC(AD)}{dt} = k_1' \cdot C(AS) \cdot C(D) + k_2^0 \cdot C(ABD)$. Применим метод стационарных приближений: $\frac{dC(AS)}{dt} = 0$; $\frac{dC(ABS)}{dt} = 0$ и $\frac{dC(ABD)}{dt} = 0$ и получим:

$$k_1' \cdot C(AS) \cdot C(D) = k_1^0 \cdot C(ABS) = \frac{k_1 \cdot k_1^0}{k_{-2} + k_1^0} C(AB) \cdot C(S) = k_S \cdot C(AB);$$

$$k_2^0 \cdot C(ABD) = \frac{k_2 \cdot k_2^0}{k_{-2} + k_2^0} C(AB) \cdot C(D) = k_D \cdot C(AB) \cdot C(D).$$

Тогда: $\frac{dC(AD)}{dt} = k_S \cdot C(AB) + k_D \cdot C(AB) \cdot C(D)$, а $k_{exp} = k_S + k_D \cdot C(D)$.

4. Для вычислений: $k_S = k_{exp}$ при $C_X = 0$, а $k_D = \frac{k_{exp} - k_S}{C_X}$:

Опыт	1	2	3	4	5	6	8	9
k_S	$3.30 \cdot 10^{-5}$	$3.32 \cdot 10^{-5}$	$3.29 \cdot 10^{-5}$	$1.40 \cdot 10^{-4}$	$8.10 \cdot 10^{-6}$	$4.70 \cdot 10^{-6}$	$2.20 \cdot 10^{-2}$	$5.50 \cdot 10^{-5}$
k_D	$1.60 \cdot 10^{-2}$	$2.48 \cdot 10^{-3}$	0.336	$1.60 \cdot 10^{-2}$	$1.60 \cdot 10^{-2}$	$2.29 \cdot 10^{-3}$	7.10	$1.77 \cdot 10^{-2}$

5. $W = [k_S + k_D \cdot C(D)] \cdot C_{(компл)} = [k_S + k_D \cdot C(D)] \cdot 0.1$

Опыт	2	3	4	5	6	8
$C(D)$	$3.1 \cdot 10^{-3}$	$6.2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$6.2 \cdot 10^{-3}$	$3.1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
W	$4.09 \cdot 10^{-6}$	$2.12 \cdot 10^{-4}$	$1.56 \cdot 10^{-5}$	$1.07 \cdot 10^{-5}$	$1.18 \cdot 10^{-6}$	$2.91 \cdot 10^{-3}$

6. Так как механизм реакции ассоциативный, то **ABS** и **ABD** могут иметь конфигурацию тригональной бипирамиды ($d_{z^2}sp^3$) или квадратной пирамиды ($d_{x^2-y^2}sp^3$). В случае квадратной пирамиды стерические препятствия были бы примерно одинаковы у цис- и транс-комплексов, а в случае тригональной бипирамиды такие препятствия для цис-изомера намного больше, чем для транс. Реально имеем для фенильных и диметилфенильных лигандов **L**:

$$\text{опыты 1 и 6} \quad \frac{1.82 \cdot 10^{-4}}{2.6 \cdot 10^{-5}} = 7 \quad \text{— транс-изомер;}$$

$$\text{опыты 8 и 9} \quad \frac{8.8 \cdot 10^{-2}}{2.2 \cdot 10^{-4}} = 400 \quad \text{— цис-изомер.}$$

Значит, **ABS** и **ABD** – тригональные бипирамиды:



7. Чем больше размер **L**, тем выше стерические препятствия и ниже k_S .

8. В опытах 7 и 10 k_{exp} не зависит от **X**, что указывает на диссоциативный механизм:

$$\begin{aligned} & \text{AB} \rightarrow \text{A} + \text{B} \quad (k_1) \qquad \text{A} + \text{D} \rightarrow \text{AD} \quad (k_2) \\ & \frac{dC(\text{AD})}{dt} = k_2 \cdot C(\text{A}) \cdot C(\text{D}) \qquad \frac{dC(\text{A})}{dt} = 0 \qquad k_2 \cdot C(\text{A}) \cdot C(\text{D}) = k_1 \cdot C(\text{AB}) \\ & \frac{dC(\text{AD})}{dt} = k_1 \cdot C(\text{AB}) \end{aligned}$$

9.

