

## РАЗДЕЛ III. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### Задача 1

Взаимодействие ионов с молекулами воды может быть охарактеризовано величиной энергии гидратации, равной изменению энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) процесса перехода иона из вакуума в раствор. Первую попытку теоретически рассчитать эту величину предпринял Борн в 1920 году, предложив уравнение, названное впоследствии его именем. Он исходил из того, что энергию перехода иона из вакуума (диэлектрическая проницаемость  $\epsilon = 1$ ) в водный раствор ( $\epsilon = 78.54$  при  $25^\circ\text{C}$ ) можно упрощенно представить как разность работ заряджения частицы в этих средах. При этом ион рассматривается в виде проводящей сферы с радиусом  $r$ .

1. Выведите уравнение Борна для изменения энергии Гиббса гидратации иона ( $\Delta G$ , кДж·моль<sup>-1</sup>) с радиусом  $r$  и зарядом  $ez$ . *Указания:* 1) Для проводящей сферы радиуса  $r$  работа увеличения ее заряда от 0 до  $q$  (Кл) равна  $\frac{q^2}{2r} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$  ( $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$  Ф·м<sup>-1</sup>,  $e = 1.60 \cdot 10^{-19}$  Кл); 2) Диэлектрическая проницаемость среды показывает, во сколько раз ослабляется взаимодействие зарядов в ней по сравнению с вакуумом.

В таблице приведены размеры катионов щелочных металлов, соответствующие координационному числу КЧ = 6. При проведении расчетов для катионов с КЧ = 12, 8 и 4 приведенные величины следует умножить на 1.12, 1.03 и 0.94 соответственно.

Ион	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>
Диаметр, пм	136	194	266	294	224

2. Рассчитайте величину  $\Delta G$  для катионов Na<sup>+</sup> с помощью выведенного вами уравнения Борна. Экспериментально установлено, что эта величина для катионов натрия при  $25^\circ\text{C}$  равна  $-406$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Чему равна относительная погрешность рассчитанной в п. 1 величины  $\Delta G$  для катиона Na<sup>+</sup>?

Для получения более точных значений следует учитывать эффект разрыва части водородных связей между молекулами воды, вызванный внедрением иона в структуру воды. При разрыве некоторого числа водородных связей образуется «полость». Энергия образования такой полости равна  $A_n = 0.9nE(\text{O}\dots\text{H})$ , где  $n$  – координационное число иона,  $E(\text{O}\dots\text{H})$  – энергия водородной связи, равная  $21$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Коэффициент 0.9 учитывает, что около 10% водородных связей в воде при  $25^\circ\text{C}$  уже разорваны.

3. Рассчитайте величину  $A_n$  для ионов Li<sup>+</sup>, имеющих в водном растворе

координационное число  $KЧ = 4$ .

Уравнение Борна более целесообразно применять для расчета энергии вторичной гидратации ( $\Delta G_r^{\text{II}}$ ). При этом в качестве радиуса частицы следует использовать радиус гидратного комплекса, равный сумме радиуса иона и диаметра молекулы воды.

4. Используя известные вам физические константы воды, рассчитайте примерный «радиус» молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , считая, что она имеет шарообразную форму.

5. Рассчитайте величину  $\Delta G_r^{\text{II}}$  для катионов  $\text{Li}^+$ .

Экспериментальное значение изменения энергии Гиббса в процессе гидратации ( $\Delta G_r$ ) можно представить в виде  $\Delta G_r = \Delta G_r^{\text{I}} + \Delta G_r^{\text{II}} - A_n$ , где  $\Delta G_r^{\text{I}}$  – величина, учитывающая донорно-акцепторное взаимодействие иона с молекулами воды. Например, для катиона  $\text{Li}^+$  величина  $\Delta G_r^{\text{I}}$  равна  $-262 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

6. Рассчитайте величину  $\Delta G_r^{\text{I}}$  для катионов  $\text{Na}^+$ .

7. Аномальное положение лития в электрохимическом ряду напряжений металлов связывают с особенностями процесса гидратации ионов  $\text{Li}^+$ . Какое выражение из приведенных ниже отвечает этому факту? Подтвердите свой выбор расчетом.

- |  |  |  |
|--|--|--|
| a) $\Delta G_r(\text{Li}^+) = \Delta G_r(\text{Na}^+)$ | d) $\Delta G_r^{\text{I}}(\text{Li}^+) = \Delta G_r^{\text{I}}(\text{Na}^+)$   | g) $\Delta G_r^{\text{II}}(\text{Li}^+) > \Delta G_r^{\text{II}}(\text{Na}^+)$ |
| b) $\Delta G_r(\text{Li}^+) > \Delta G_r(\text{Na}^+)$ | e) $\Delta G_r^{\text{I}}(\text{Li}^+) > \Delta G_r^{\text{I}}(\text{Na}^+)$   | h) $A_n(\text{Li}^+) = A_n(\text{Na}^+)$                                       |
| c) $\Delta G_r(\text{Li}^+) < \Delta G_r(\text{Na}^+)$ | f) $\Delta G_r^{\text{II}}(\text{Li}^+) = \Delta G_r^{\text{II}}(\text{Na}^+)$ | i) $A_n(\text{Li}^+) > A_n(\text{Na}^+)$                                       |

## Задача 2

Одним из основополагающих положений квантовой механики является принцип неопределенности. В частности, нельзя одновременно точно знать координату частицы  $x$  и составляющую ее импульса в данном направлении:  $\Delta p_x \cdot \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}$ ,  $p = mv$ ,  $\hbar = 1.05 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$ . Например, молекула азота находится в сосуде кубической формы объемом 10 л. Мерой неопределенности ее положения может служить длина диагонали куба. Масса молекулы азота равна  $4.65 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$ . Тогда  $\Delta x = \sqrt{3} \cdot \sqrt[3]{0.010} = 0.37 \text{ м}$ ,

$$\Delta v_x = \frac{\hbar}{m\Delta x} = \frac{1.05 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot 4.65 \cdot 10^{-26} \cdot 0.37} = 3.05 \cdot 10^{-9} \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}.$$

1. Вычислите минимальную неопределенность скорости электрона в атоме водорода (диаметр  $d = 1 \text{ \AA}$ ).

2. Для ряда физико-химических исследований требуется получить ускоренные частицы. Рассчитайте относительную погрешность  $\Delta m / m$  измерения массы однозарядного иона с массовым числом 500 с помощью времяпролетного масс-спектрометра с трубкой дрейфа длиной 1.00 м при ускоряющей разности потенциалов

10.0 кВ, возникающую из-за квантовой неопределенности в импульсе иона. Сопоставьте этот результат с погрешностью, обусловленной нестабильностью ускоряющего напряжения  $10.0 \pm 0.1$  кВ. Для справки: масса электрона  $m_e = 9.10 \cdot 10^{-31}$  кг, элементарный заряд  $e = 1.60 \cdot 10^{-19}$  Кл, электрическая работа =  $U \cdot q$ .

Аналогичное соотношение справедливо для энергии системы и времени:  $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$ . Под  $\Delta E$  понимают разброс в измеряемых значениях энергии при длительности измерения  $\Delta t$  или неопределенность в энергии короткоживущего состояния с таким временем жизни. В частности, из-за этого эффекта спектральные линии тем шире, чем меньше время жизни состояния, из которого происходит переход с излучением.

3. Какова ширина линии (в Дж и  $\text{см}^{-1}$ ) в оптическом спектре частицы, если время жизни состояния составляет  $1.0 \cdot 10^{-12}$  с? Для справки: энергия кванта =  $\frac{2\pi\hbar c}{\lambda}$ , скорость света  $c = 3.00 \cdot 10^8$  м·с<sup>-1</sup>, 1 Гц = 1 с<sup>-1</sup>.

4. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) используется для изучения быстрых химических процессов, например таутомеризации. Линии двух функциональных групп чистых таутомеров отстоят в спектре ЯМР на 1 миллионную долю. При каком времени (с) взаимопревращения таутомерных форм вещества сигналы сольются в один, если прибор работает на частоте 100 МГц?

5. Установлено, что в предыдущем опыте слияние линий происходит при температурах выше 300К. То же самое соединение было исследовано на спектрометре с рабочей частотой 300 МГц, причем слияние сигналов в один произошло при 315К. Оцените энергию активации процесса таутомеризации. Считайте, что константа скорости реакции (первого порядка) обратно пропорциональна времени взаимопревращения таутомерных форм.

6. Еще одной причиной уширения спектральных линий является эффект Доплера, связанный с зависимостью длины волны фиксируемого излучения от скорости испускающего объекта относительно наблюдателя, в результате чего прибор фиксирует излучение от ансамбля молекул с разбросом длин волн. Этот эффект находит множество практических применений от медицины до астрономии. Показано, что ширина спектральной линии  $\Delta\lambda = \frac{2\lambda}{c} \sqrt{\frac{2RT}{M}}$ . Это соотношение позволяет оценивать

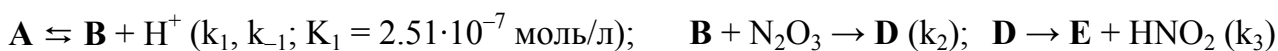
температуру звезд. Какова температура Солнца, если одна из наиболее интенсивных линий нашего светила – D-линия натрия (589 нм) имеет ширину 8.5 пм?

### Задача 3

Для реакций замещения комплекса кобальта (А) с отрицательно заряженными лигандами  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+} + \text{X}^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$  ( $k_b$ ;  $k_{-b}$ ;  $K_b = k_b / k_{-b}$ ) тангенс угла наклона зависимости  $\lg k_{-b}$  от  $\text{p}K_b$  равен 1 ( $\Delta \lg k_{-b} = \Delta \text{p}K_b$ ).

1. Вычислите  $\Delta G_{298}^0$  и  $K_b$  для  $\text{X}^- = \text{NO}_2^-$ , если  $\Delta H_{298}^0 = -33.9$  кДж/моль,  $\Delta S_{298}^0 = 75.3$  Дж/моль·К.
2. Рассчитайте  $k_{-b}$  и  $k_b$  для  $\text{X}^- = \text{NO}_2^-$ , если для  $\text{X}^- = \text{Cl}^-$   $k_{-b} = 1.47 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ ,  $K_b = 1.25$  л/моль. Укажите размерность  $k_b$ .

Пирсон и Басоло (Pearson R.G., Basolo F.) изучили кинетику этой реакции для  $\text{X}^- = \text{NO}_2^-$  в буферном растворе  $\text{HNO}_2 - \text{NO}_2^-$  и предложили гипотетический механизм:



3. Используя метод стационарных концентраций, подтвердите выводом кинетическое уравнение  $W = k_b \cdot C_A [\text{HNO}_2]^2 [\text{H}^+]^{-1}$ , полученное Пирсоном и Басоло.
4. Вычислите  $K_C$  и  $k_2$ .
5. Расшифруйте **В** и **Е**. Изобразите структурную формулу **Е**, если  $^{18}\text{O}$ , введенный в **А** остается в **Е**.
6. Выведите формулу для мольной доли  $\text{HNO}_2$  в буферном растворе. Чтобы не вычислять  $[\text{HNO}_2]$ , замените ее в кинетическом уравнении на исходную аналитическую концентрацию  $C^0 = [\text{HNO}_2] + [\text{NO}_2^-]$ , учитывая диссоциацию  $\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$  ( $K_a = 5.13 \cdot 10^{-4}$  моль/л).

При выполнении эксперимента была получена зависимость  $W$  от  $\text{pH}$ :

pH	3.10	3.20	3.25	3.30	3.35	3.40	3.50
$W \cdot 10^5$ , моль/л·с	8.55	8.87	8.95	8.97	8.92	8.82	8.46

7. Изобразите график  $W = f(\text{pH})$  и установите  $\text{pH}$ , при котором  $W = \text{max}$ . Вычислите соотношение  $[\text{HNO}_2] : [\text{NO}_2^-]$  в буферном растворе при этом  $\text{pH}$ .

Адель показал, что в ИК-спектре **Е** со временем происходят изменения, связанные с превращением  $\text{E} \rightarrow \text{M}$ . Количественный состав **Е** и **М** одинаков.

8. Предложите двухстадийный механизм  $\text{E} \rightarrow \text{M}$ , если в интермедиате кратность связи  $\text{Co}-\text{O}$  понижается на 0.5, а связей азота повышается на 0.5. Приведите структурные формулы **М** и интермедиата.
9. Вычислите энергию активации ( $E_a$ ) для  $\text{E} \rightarrow \text{M}$ , если при 298К  $k = 1.70 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ , а при 308К  $k = 5.87 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ .