

Аналитическая химия

Решение

1. Константа указанного равновесия равна произведению концентраций продуктов (HF как чистое жидкое вещество в константу равновесия не входит):

$$K_{ap} = [\text{H}_2\text{F}^+] [\text{HF}_2^-] = 8.0 \cdot 10^{-12},$$

$$[\text{H}_2\text{F}^+] = K_{ap}^{1/2} = 2.8 \cdot 10^{-6} \text{ М.}$$

Концентрация жидкого HF при диссоциации практически не меняется: она равна молярной концентрации чистого вещества:

$$[\text{HF}] = \rho / M = 50.1 \text{ М.}$$

Доля фтора в виде катиона:

$$\frac{[\text{H}_2\text{F}^+]}{[\text{HF}]} = \frac{2.8 \cdot 10^{-6}}{50.1} = 5.6 \cdot 10^{-8}$$

2. Довольно стандартный вопрос на определение состава равновесной смеси. Запишем выражения для констант равновесия:

$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]}$$

$$K_2 = \frac{[\text{HF}_2^-]}{[\text{HF}][\text{F}^-]}$$

Дополним их уравнениями материального баланса и баланса зарядов.

Баланс по фтору: $c(\text{HF}) = [\text{HF}] + [\text{F}^-] + 2[\text{HF}_2^-]$.

Баланс зарядов: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{F}^-] + [\text{HF}_2^-]$.

Получаем систему из 4 уравнений для 4 неизвестных (по условию, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.01 \text{ М}$).

Находим $[\text{HF}_2^-]$ из баланса зарядов и подставляем в K_2 , а затем делим K_1 на K_2 :

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]^2}{[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{F}^-]} = 4.23 \cdot 10^{-3}.$$

Решая квадратное уравнение, находим $[\text{F}^-] = 9.774 \cdot 10^{-3} \text{ М}$.

$$[\text{HF}_2^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{F}^-] = 2.26 \cdot 10^{-4} \text{ М.}$$

$$[\text{HF}] = \frac{[\text{HF}_2^-]}{K_2[\text{F}^-]} = \frac{2.26 \cdot 10^{-4}}{0.26 \cdot 9.774 \cdot 10^{-3}} = 8.89 \cdot 10^{-2} \text{ М.}$$

Аналитическая концентрация HF: $c(\text{HF}) = 8.89 \cdot 10^{-2} + 9.774 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 2.26 \cdot 10^{-4} = 0.0991 \text{ М}$.

3. Если равновесие (2) не учитывать, то

$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Если же учитывать это равновесие, то

$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{c - 2[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{F}^-]}$$

Приравнявая эти два выражения:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{c - 2[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{F}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c - [\text{H}_3\text{O}^+]},$$

перемножая числители и знаменатели «крест-накрест», находим: $c = 2[\text{H}_3\text{O}^+]$.

$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{2[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{H}_3\text{O}^+]} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$c(\text{HF}) = 2K_1 = 2.2 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

$$4. \quad K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HF}_2^-]}{[\text{HF}]^2} = K_1 K_2 = 2.86 \cdot 10^{-4}.$$

Ответы. 1. $\frac{[\text{H}_2\text{F}^+]}{[\text{HF}]} = 5.6 \cdot 10^{-8}.$

2. $c(\text{HF}) = 0.00991 \text{ M.}$

3. $c(\text{HF}) = 2.2 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$

4. $K = 2.86 \cdot 10^{-4}.$

Кинетика изомеризации

Решение

1.



$$2. \quad r = r_3 = k_3[\text{CH}_3\text{NC}^*]$$

Условие квазистационарности CH_3NC^* :

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{NC}^*]}{dt} = 0 = r_1 - r_2 - r_3 = k_1[\text{CH}_3\text{NC}][\text{M}] - k_2[\text{CH}_3\text{NC}^*][\text{M}] - k_3[\text{CH}_3\text{NC}^*],$$

откуда

$$[\text{CH}_3\text{NC}^*] = \frac{k_1[\text{CH}_3\text{NC}][\text{M}]}{k_2[\text{M}] + k_3}$$

$$r = \frac{k_3 k_1 [\text{M}]}{k_2 [\text{M}] + k_3} [\text{CH}_3\text{NC}]$$

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_3 k_1 [\text{M}]}{k_2 [\text{M}] + k_3}$$

Эта константа зависит от общей концентрации частиц в газовой фазе, то есть от давления (которое не меняется в ходе реакции и равно начальному). Максимальное значение константы достигается при высоком давлении:

$$k_{\text{max}} = \lim_{[\text{M}] \rightarrow \infty} k_{\text{eff}} = \frac{k_3 k_1}{k_2}$$

Для определения k_{max} надо по графику рассчитать значения констант скорости при разных концентрациях и представить эти данные в двойных обратных координатах: $1/k_{\text{eff}} - 1/[\text{M}]$:

$$\frac{1}{k_{\text{eff}}} = \frac{1}{k_{\text{max}}} + \frac{1}{k_1} \cdot \frac{1}{[\text{M}]}$$

Эффективная константа равна абсолютному значению тангенса угла наклона, то есть отношению отрезков, отсекаемых прямыми от оси ординат и от оси абсцисс.

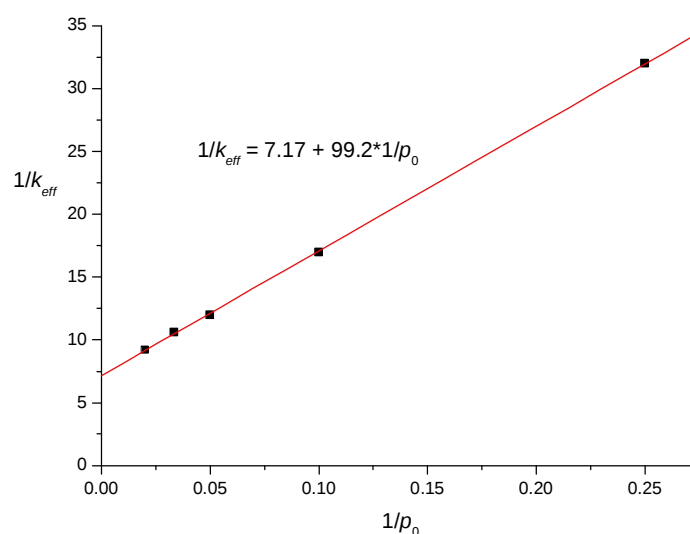
Концентрация связана с давлением формулой:

$$[\text{M}] = \frac{p_0}{RT}$$

Для расчета $k_{\max}$ не обязательно пересчитывать давление в концентрацию, вместо этого можно построить график в координатах: $1/k_{\text{eff}} - 1/p_0$:

$$\frac{1}{k_{\text{eff}}} = \frac{1}{k_{\max}} + \frac{RT}{k_1} \cdot \frac{1}{p_0}.$$

k_{eff} с ⁻¹	$1/k_{\text{eff}}$ с	p_0 Торр	$1/p_0$ Торр ⁻¹
0.031	32.5	4	0.25
0.058	17	10	0.10
0.081	12	20	0.05
0.094	10.6	30	0.033
0.109	9.2	50	0.02



Отрезок на графике, отсекаемый от оси ординат, равен $1/k_{\max}$.

$$1/k_{\max} = 7.17, k_{\max} = 0.14 \text{ с}^{-1}.$$

3. В процессе реакции меняется валентный угол C–N–C.

$$4. \quad r = \frac{d[\text{CH}_3\text{CN}]}{dt} = r_2 + r_3 + r_4 = k_2[\text{CH}_3][\text{CN}] + k_3[\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{NC}] + k_4[\text{CN}][\text{CH}_3\text{NC}]$$

Условие квазистационарности CH_3 и CN :

$$\frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = \frac{d[\text{CN}]}{dt} = 0 = r_0 - r_1 - r_2 = I - (k_1 + k_2)[\text{CH}_3][\text{CN}]$$

(в 3-й и 4-й реакции количество радикалов не изменяется). Отсюда

$$r_2 = k_2[\text{CH}_3][\text{CN}] = \frac{k_2}{k_1 + k_2} I$$

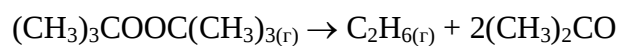
Далее, CH_3 и CN образуются и расходуются в одних и тех же реакциях, поэтому в любой

момент времени $[\text{CH}_3] = [\text{CN}] = \left(\frac{I}{k_1 + k_2} \right)^{1/2}$.

Окончательно: $r = \frac{k_2}{k_1 + k_2} I + \left(\frac{I}{k_1 + k_2} \right)^{1/2} (k_3 + k_4) [\text{CH}_3\text{NC}]$

5. Вещество X – дитрет-бутилпероксид (DTBP), t-Bu-O-O-t-Bu . Это – устойчивый в обычных условиях пероксид, в котором при нагревании происходит гомолитический разрыв связей с образованием свободных радикалов. По этой причине DTBP широко используется как инициатор радикальных реакций в оргсинтезе и синтезе полимеров.

Уравнение реакции разложения с образованием ацетона:



Частица в палладиевом ящике

Решение

1. Из графика электронной плотности очевидно, что размер палладиевого ящика равен 60 Å, или 6.0 нм.

2. $U_n(B) = 1.47 + 0.017n^2$, $n = 1, 2, 3...$

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8md^2}, \quad n = 1, 2, 3...$$

Отсюда

$$\frac{h^2}{8md^2} = 0.017 \text{ эВ} = 2.72 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$$

$$d = 6.0 \cdot 10^{-9} \text{ м}$$

$$m = \frac{(6.626 \cdot 10^{-34})^2}{8 \cdot 2.72 \cdot 10^{-21} \cdot (6.0 \cdot 10^{-9})^2} = 5.60 \cdot 10^{-31} \text{ кг} = 0.62 m_e$$

3. Воспользуемся формулой:

$$E_n = 2.72 \cdot 10^{-21} n^2 \text{ (Дж)}$$

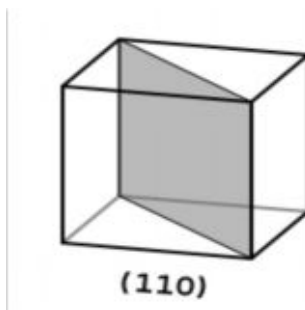
$$E_n - E_1 = 2.72 \cdot 10^{-21} (n^2 - 1) \text{ (Дж)}$$

$$\lambda_{1 \rightarrow n} = \frac{hc}{E_n - E_1}$$

$$400 \cdot 10^{-9} \leq \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \cdot 2.998 \cdot 10^8}{2.72 \cdot 10^{-21} (n^2 - 1)} \leq 800 \cdot 10^{-9}$$

$$n = 10, 11, 12, 13$$

4. В кубической решетке плоскость (110) разрезает куб вдоль малых диагоналей и проходит через центр куба.



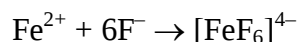
Поверхность (110) содержит чередующиеся слои Ni (вершины элементарной ячейки) и Al, причем расстояние между слоями равно половине малой диагонали, то есть $a\sqrt{2}/2$, где a – ребро ячейки. Такое же значение имеет и расстояние между атомами Pd, которое равно $6/20 = 0.3$ нм. Отсюда $a \sim 0.3\sqrt{2} = 0.4$ нм.

ОТВЕТЫ.

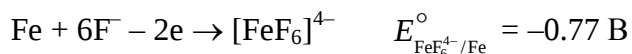
- 1) 6.0 нм.
- 2) $0.62 m_e$.
- 3) 10, 11, 12, 13.
- 4) 0.4 нм.

Неорганическая химия

1) Реакцию



можно представить в виде двух полуреакций:



Для гальванического элемента, составленного на основе этих двух реакций, стандартная эдс равна:

$$E^{\circ} = -0.47 - (-0.77) = 0.30 \text{ В.}$$

В реакции участвуют $n = 2$ электрона. Константу равновесия находим по стандартной эдс:

$$K_{\text{уст}} = \exp\left(\frac{nFE^{\circ}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{2 \cdot 96500 \cdot 0.30}{8.314 \cdot 298}\right) = 1.4 \cdot 10^{10}$$

2) Газ с резким запахом, образующийся при обжиге некоторых минералов, – SO_2 (**В**).

Реакция с глюкозой подсказывает, что второй элемент – медь. Серо-черное вещество, нерастворимое в соляной, но растворимое в азотной кислоте, – вероятно серебро.

A – $\text{Cu}_x\text{Ag}_y\text{S}_z$ (в природном минерале $x = y = z = 1$).

B – SO_2

C – $\text{CuO} + \text{Ag}$

D – BaSO_3

E – CuCl_2

F – Ag

G – AgNO_3

H – Ag_2O

I – AgO

K – Cu_2O

L – $\text{H}[\text{CuI}_2]$

Уравнения реакций:

