

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (авторы С.А. Можаров, И.А. Тюльков)

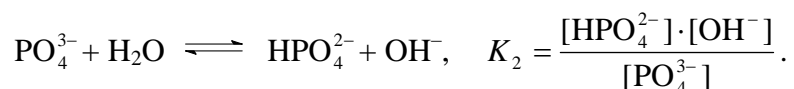
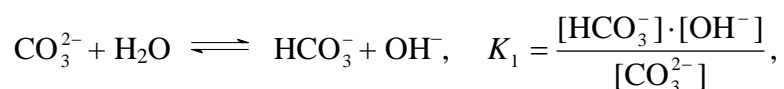
1. Рассчитаем начальные концентрации анионов:

$$V_{\text{р-ра}} = 10 + 0,106 = 10,106 \text{ (л)},$$

$$C_0(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{106 \cdot 0,85 \cdot 0,1}{106 \cdot 10,106} = 0,00841 \text{ М},$$

$$C_0(\text{PO}_4^{3-}) = \frac{106 \cdot 0,85 \cdot 0,15}{164 \cdot 10,106} = 0,00815 \text{ М}.$$

Гидролиз анионов и соответствующие константы равновесия:



Умножив числитель и знаменатель на $[\text{H}^+]$, можно выразить K_1 и K_2 через известные постоянные:

$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4,7 \cdot 10^{-11}} = 2,13 \cdot 10^{-4},$$

$$K_2 = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_{a3}(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{3,5 \cdot 10^{-13}} = 2,86 \cdot 10^{-2}.$$

Для определения равновесных концентраций ионов потребуется еще два уравнения, выражающих материальный баланс по фосфору и углероду:

$$C_0(\text{PO}_4^{3-}) = [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HPO}_4^{2-}],$$

$$C_0(\text{CO}_3^{2-}) = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-].$$

Концентрация гидроксид-ионов составляет $10^{-(14-11,83)} = 6,76 \cdot 10^{-3} \text{ М}$.

Подставляя в приведенные выше выражения известные величины, получаем систему уравнений:

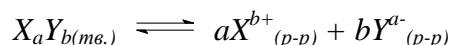
$$\begin{cases} \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot 6,76 \cdot 10^{-3}}{[\text{CO}_3^{2-}]} = 2,13 \cdot 10^{-4}, \\ \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot 6,76 \cdot 10^{-3}}{[\text{PO}_4^{3-}]} = 2,86 \cdot 10^{-2}, \\ [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HPO}_4^{2-}] = 0,00815, \\ [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] = 0,00841. \end{cases}$$

Решая систему, получаем: $[\text{CO}_3^{2-}] = 8,15 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, $[\text{HCO}_3^-] = 2,57 \cdot 10^{-4} \text{ М}$,
 $[\text{PO}_4^{3-}] = 1,56 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, $[\text{HPO}_4^{2-}] = 6,59 \cdot 10^{-3} \text{ М}$.

2. Определение возможного состава осадка сводится к проверке условий осаждения всех малорастворимых веществ, которые могут образоваться в ходе обменных реакций (MeCO_3 , $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$, MeHPO_4 , $\text{Me}(\text{OH})_2$, где $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Mg}$). Если произведение начальных концентраций ионов в соответствующих степенях больше значения произведения растворимости, то выпадает осадок. Для нахождения ПР из имеющихся данных необходимо воспользоваться уравнением изотермы химической реакции:

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}}$$

Для реакций растворения осадка:



произведение растворимости является константой равновесия. Следовательно,

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln \text{ПР}.$$

При этом $\Delta_r G^\circ = a\Delta_f G^\circ(X^{b+}) + b\Delta_f G^\circ(Y^{a-}) - \Delta_f G^\circ(X_a Y_b)$.

Рассчитаем $\Delta_r G^\circ$ растворения фосфата кальция, используя табличные данные:

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) &= 3\Delta_f G^\circ(\text{Ca}^{2+}) + 2\Delta_f G^\circ(\text{PO}_4^{3-}) - \Delta_f G^\circ(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = \\ &= -3 \cdot 552,76 - 2 \cdot 1018,81 + 3884,95 = 189,05 \text{ (кДж/моль)}, \end{aligned}$$

$$\text{ПР}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = e^{-\frac{189,05 \cdot 1000}{8,314 \cdot 298}} = 7,27 \cdot 10^{-34}.$$

Проводя аналогичные расчеты, получаем остальные значения ПР:

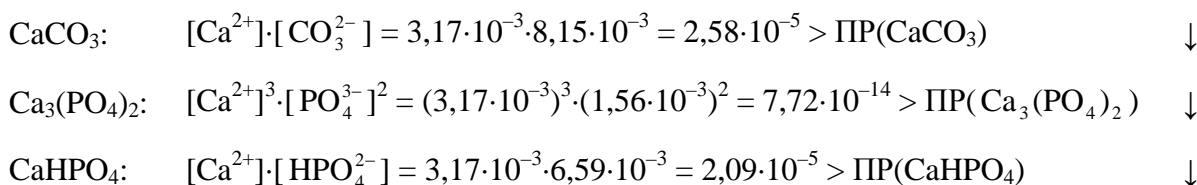
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	CaHPO_4	CaCO_3	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	MgHPO_4	MgCO_3	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
$7,27 \cdot 10^{-34}$	$1,42 \cdot 10^{-6}$	$3,84 \cdot 10^{-9}$	$5,34 \cdot 10^{-6}$	$1,77 \cdot 10^{-21}$	$1,31 \cdot 10^{-2}$	$1,71 \cdot 10^{-5}$	$1,53 \cdot 10^{-11}$

Начальные концентрации катионов:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,5 \cdot 8 \cdot 0,8 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{10}{10,106} = 3,17 \cdot 10^{-3} \text{ М},$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = 0,5 \cdot 8 \cdot 0,2 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{10}{10,106} = 7,92 \cdot 10^{-4} \text{ М}.$$

Проверяем условия осаждения:



$$\text{Ca(OH)}_2: [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 3,17 \cdot 10^{-3} \cdot (6,76 \cdot 10^{-3})^2 = 1,44 \cdot 10^{-7} < \text{ПР}(\text{Ca(OH)}_2)$$

$$\text{MgCO}_3: [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 7,92 \cdot 10^{-4} \cdot 8,15 \cdot 10^{-3} = 6,45 \cdot 10^{-6} < \text{ПР}(\text{MgCO}_3)$$

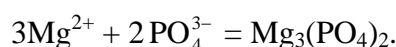
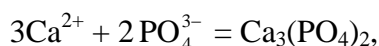
$$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2: [\text{Mg}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (7,92 \cdot 10^{-4})^3 \cdot (1,56 \cdot 10^{-3})^2 = 1,21 \cdot 10^{-15} > \text{ПР}(\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2) \quad \downarrow$$

$$\text{MgHPO}_4: [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}] = 7,92 \cdot 10^{-4} \cdot 6,59 \cdot 10^{-3} = 5,21 \cdot 10^{-6} < \text{ПР}(\text{MgHPO}_4)$$

$$\text{Mg(OH)}_2: [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 7,92 \cdot 10^{-4} \cdot (6,76 \cdot 10^{-3})^2 = 3,62 \cdot 10^{-8} > \text{ПР}(\text{Mg(OH)}_2) \quad \downarrow$$

Возможный состав осадка: CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, Mg(OH)_2 .

3. Исходя из допущения, осадок будет состоять только из ортофосфатов кальция и магния:



Пусть осадилось x моль Ca^{2+} и y моль Mg^{2+} . Используя условие равновесия осадок – раствор, получаем систему уравнений:

$$\begin{cases} \left(C_o(\text{Ca}^{2+}) - x \right)^3 \cdot \left(C_o(\text{PO}_4^{3-}) - \frac{2}{3}x - \frac{2}{3}y \right)^2 = \text{ПР}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2), \\ \left(C_o(\text{Mg}^{2+}) - y \right)^3 \cdot \left(C_o(\text{PO}_4^{3-}) - \frac{2}{3}x - \frac{2}{3}y \right)^2 = \text{ПР}(\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2). \end{cases}$$

Судя по небольшим значениям произведений растворимости фосфатов, осаждение можно считать достаточно полным, то есть $x \approx C_o(\text{Ca}^{2+})$, $y \approx C_o(\text{Mg}^{2+})$. Сопоставляя начальные концентрации ионов, видно, что фосфат-ионы находятся в избытке. Поэтому $[\text{Ca}^{2+}]$ и $[\text{Mg}^{2+}]$ существенно меньше $[\text{PO}_4^{3-}]$. Таким образом, при расчете $[\text{PO}_4^{3-}]$ можно пренебречь отличием x от $C_o(\text{Ca}^{2+})$ и y от $C_o(\text{Mg}^{2+})$. При этом система уравнений существенно упрощается:

$$\begin{cases} \left(C_o(\text{Ca}^{2+}) - x \right)^3 \cdot \left(C_o(\text{PO}_4^{3-}) - \frac{2}{3}C_o(\text{Ca}^{2+}) - \frac{2}{3}C_o(\text{Mg}^{2+}) \right)^2 = \text{ПР}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2), \\ \left(C_o(\text{Mg}^{2+}) - y \right)^3 \cdot \left(C_o(\text{PO}_4^{3-}) - \frac{2}{3}C_o(\text{Ca}^{2+}) - \frac{2}{3}C_o(\text{Mg}^{2+}) \right)^2 = \text{ПР}(\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2). \end{cases}$$

$$\begin{cases} (3,17 \cdot 10^{-3} - x)^3 \cdot (5,51 \cdot 10^{-3})^2 = 7,27 \cdot 10^{-34}, \\ (7,92 \cdot 10^{-4} - y)^3 \cdot (5,51 \cdot 10^{-3})^2 = 1,77 \cdot 10^{-21}. \end{cases}$$

Решая систему, получаем остаточные концентрации катионов:

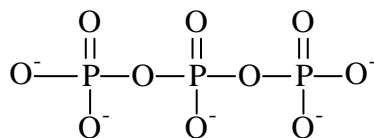
$$[\text{Ca}^{2+}] = 3,17 \cdot 10^{-3} - x = 2,88 \cdot 10^{-10} \text{ М},$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = 7,92 \cdot 10^{-3} - y = 3,88 \cdot 10^{-6} \text{ М}.$$

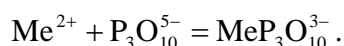
Возможность выпадения CaCO_3 :

$[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = 2,88 \cdot 10^{-10} \cdot 0,00841 = 2,42 \cdot 10^{-12} < IP (CaCO_3)$. Осаждение карбоната кальция при этих условиях невозможно.

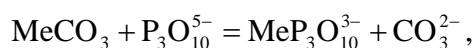
4. Структурная формула триполифосфат-иона:



Действие Calgon вряд ли можно объяснить переходом карбонатов и фосфатов в соответствующие хорошо растворимые кислые соли. Для такого превращения необходима кислая среда, что не может реализоваться в растворе Calgon, содержащего значительное количество соды. Логичным является предположение о комплексообразовании. Действительно, триполифосфат связывает ионы кальция и магния в растворимые комплексные соединения:



Учитывая обратимость ионных реакций в растворе, Calgon также обеспечивает растворение свежесосажденного осадка:



Устойчивые растворимые комплексы с ионами кальция и магния образуют и другие полифосфаты, например, гексаметафосфат натрия $(NaPO_3)_6$. Можно использовать Трилон Б – динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), – образующий прочные комплексы со всеми многозарядными катионами. Для устранения жесткости из экологических соображений все чаще применяются цеолиты, их действие основано на ионном обмене.

Принципиально другой метод – это борьба с образовавшейся накипью. Для этого заботливые хозяйки чаще всего применяют лимонную кислоту, эффективно растворяющую известь и практически не взаимодействующую с металлическими деталями стиральных машин.

Задача 2 (автор В.А. Емельянов)

1. Как следует из названия, комплекс А имеет состав $(NH_4)_x[RuNOCl_5]$, причем x – целое число. Две линии в спектре ЯМР ^{14}N его раствора, очевидно, отвечают координированной нитрозогруппе и иону аммония. Соотношение интенсивностей этих линий ($I_2/I_1 = 2$) показывает, что одной из азотсодержащих частиц в два раза больше, чем другой, откуда

$x = 2$. Таким образом, **A** - $(\text{NH}_4)_2[\text{RuNOCl}_5]$. Соединение имеет ионную структуру, построенную из катионов аммония и октаэдрических анионов $[\text{RuNOCl}_5]^{2-}$, содержащих практически линейную группировку (RuNO).

Из данных ИК спектроскопии следует, что все описанные вещества содержат координированную нитрозогруппу. В спектрах ЯМР ^{14}N ей соответствует линия в области химсдвигов $-20 \div -40$ м.д. Все продукты, кроме **A**, содержат еще одну линию в очень узком интервале химсдвигов $-408 \div -410$ м.д., положение которой на 55 м.д. отличается от химсдвига иона аммония. Учитывая также, что вещество **B** получено при взаимодействии **A** с аммиаком, эту линию следует отнести к координированным молекулам аммиака в продуктах **B–D**. Соотношение интенсивностей линий в спектрах ЯМР показывает, что все эти соединения содержат по 4 этих лиганда. Следовательно, все они являются нитрозотетраамминами и фрагмент $(\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4)$, образующийся в реакции [1], сохраняется в ходе дальнейших превращений. Если предположить, что в ходе реакций степень окисления рутения не меняется, то заряд на этом фрагменте (+3) легко вычисляется, исходя из состава **A**. Масса фрагмента $(\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4)$ составляет 199,1 а.е.м.

Рассчитаем молекулярные массы комплексов:

$$\mathbf{A} - (\text{NH}_4)_2[\text{RuNOCl}_5] - 18 \cdot 2 + 101,1 + 30 + 35,45 \cdot 5 = 344,35 \text{ а.е.м.};$$

$$\mathbf{B} - 344,35 \cdot 1,000 / (2,000 \cdot 0,6) = 286,96 \text{ а.е.м.};$$

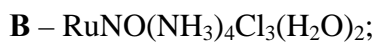
$$\mathbf{B} - 286,96 \cdot 1,190 / 1,000 = 341,48 \text{ а.е.м.};$$

$$\mathbf{Г} - 286,96 \cdot 1,064 / 1,000 = 305,33 \text{ а.е.м.};$$

$$\mathbf{Д} - 341,48 \cdot (1 - 0,1234) = 299,34 \text{ а.е.м.};$$

Выбор лигандов на оставшуюся незанятой шестую координату комплекса достаточно ограничен (Cl^- , OH^- , H_2O). В качестве внешнесферных анионов, компенсирующих заряд комплексного катиона, могут выступать только хлорид- или гидроксид-ионы. Последнее возможно только в случае соединения **B**, т.к. при синтезе остальных веществ использовалась соляная кислота. Если в состав соединения входят три атома хлора, то оно имеет массу $199,1 + 35,45 \cdot 3 = 305,45$ а.е.м., что с учетом погрешности вычислений совпадает с молекулярной массой **Г**. У вещества **B** эта величина больше на $341,48 - 305,45 = 36,03$ а.е.м., что отвечает двум молекулам воды. **B** не может содержать три атома хлора, а если в его состав входит два таких атома, то остается $286,96 - 199,1 - 35,45 \cdot 2 = 16,96$ а.е.м., причем эта частица скорее всего имеет единичный отрицательный заряд, что хорошо согласуется с массой и зарядом гидроксид-иона.

Таким образом, получаем следующий брутто-состав для соединений **Б–Г** (отметим, что степень окисления рутения и заряд фрагмента $(\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4)$ в ходе реакций действительно не изменились):



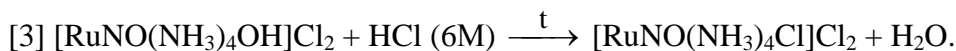
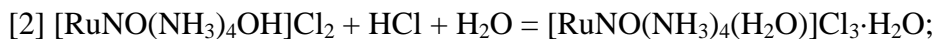
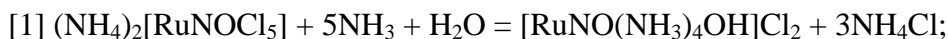
Поскольку 5 координационных мест в комплексах известны, то вещество **Г** – $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Вопрос о том, с каким из изомеров мы имеем дело, решается при анализе спектроскопических данных. Частоты валентных колебаний N–O в **Г** и **А** очень близки, а химсдвиги нитрозогрупп в спектрах ЯМР абсолютно совпадают. Следовательно, и в том и в другом комплексе в *транс*-положении к NO-группе находится координированный хлорид-ион. То есть, **Г** – *транс*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]\text{Cl}_2$. В веществах **Б** и **В** эти характеристики заметно отличаются друг от друга и от данных для **А** и **Г**. Значит, *транс*-партнеры NO в этих комплексах разные, и это не хлорид-ион. Самый очевидный ответ – в комплексе **Б**, полученном в щелочной среде, таким партнером является координированный гидроксид-ион, а в комплексе **В**, образующемся в солянокислом растворе, – координированная молекула воды. В принципе, есть еще координированный аммиак, но его мы можем поставить в *транс*-положение к нитрозогруппе только в одном из комплексов. Тогда придется признать, что комплекс **Б** при взаимодействии с HCl при комнатной температуре подвергся изомеризации. Это маловероятно, так как температура в реакции [2] значительно меньше, чем в реакции [1]. Если бы *цис*-изомер был более устойчив и изначально образовывался при высокой температуре, то он бы сохранял свое строение и в реакции [2], проходящей при температуре комнатной.

Итак, соединения **Б–Г** имеют ионную структуру, построенную из хлорид-анионов и октаэдрических катионов *транс*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{X}]^{n+}$, где X = OH (**Б**), H₂O (**В**), Cl (**Г**). Помимо этого, вещество **В** содержит кристаллизационную молекулу воды, очевидно, связанную водородными связями с координированными молекулами воды и/или аммиака.

2. **Б** – $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]\text{Cl}_2$ – дихлорид *транс*-гидроксотетраамминнитрозорутения или хлорид *транс*-гидроксотетраамминнитрозилийрутения (II);

В – $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – гидрат трихлорида *транс*-акватетраамминнитрозорутения или гидрат хлорида *транс*-акватетраамминнитрозилийрутения (II);

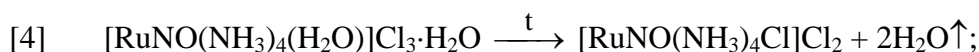
Г – $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]\text{Cl}_2$ – дихлорид *транс*-хлоротетраамминнитрозорутения или хлорид *транс*-хлоротетраамминнитрозилийрутения (II).



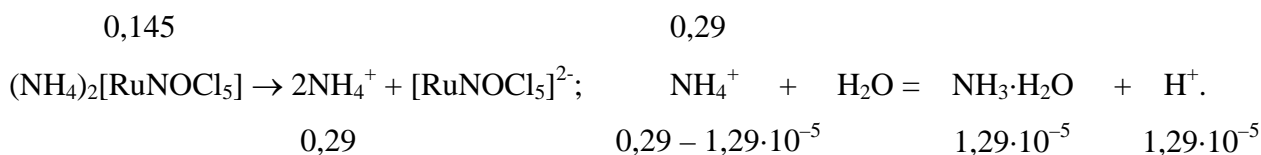
3. Попробуем рассчитать молекулярную массу препарата **Д** из данных по термическому разложению комплекса **В**: $341,45 \cdot (1 - 0,1234) = 299,32$ а.е.м. Спектроскопические данные показывают, что координированные четыре молекулы аммиака и нитрозогруппа в остатке **Д** сохраняются. Попытки рассчитать его брутто-состав не приводят к целым числам анионов Cl^- и OH^- (сумма которых, по-видимому, должна быть равна 3) и молекул воды. Результаты физико-химического исследования (две частоты валентных колебаний N–O, широкая линия азота в NO в спектре ЯМР) наводят на мысль о том, что **Д** является смесью двух комплексов. Разительное несоответствие оценок его растворимости, проведенных разными способами, подтверждает эту гипотезу. Собственно, графа «растворимость» уже позволяет увидеть, что компонентами смеси являются комплексы **Б** и **Г** и даже оценить их соотношение. Полосы валентных колебаний в смеси близки к таковым для индивидуальных комплексов, но несколько смещены друг к другу, что происходит из-за их частичного перекрытия. (Крыло поглощения от второй линии, которое идет вверх, складывается с поглощением вблизи максимума и в сумме, которую мы и наблюдаем, дает значение больше, чем в точке настоящего максимума). В спектре ЯМР линии азота NO для индивидуальных комплексов настолько близки, что в результате их перекрытия мы наблюдаем только одну широкую полосу приблизительно посередине.

Определение соотношения комплексов **Б** и **Г** в продукте **Д** из данных по растворимости будет довольно грубым, поэтому воспользуемся точными данными термического анализа, для которого приведены 5 значащих цифр. Сумма произведений мольных долей компонентов на их молярные массы даст нам среднюю молярную массу смеси, которую мы уже рассчитали. Обозначив за x мольную долю **Б** в смеси, получаем уравнение $287x + 305,45(1 - x) = 299,32$, откуда $x = 0,3322$, $1 - x = 0,6678$.

Таким образом, **Д** – смесь $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]\text{Cl}_2$ и $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (в соотношении 1:2,010). То есть при прокаливании **В** помимо удаления кристаллизационной воды протекают еще два параллельных процесса – отщепление координированной молекулы воды с вхождением хлора в координационную сферу рутения и отщепление хлороводорода с образованием связи Ru–OH (твердофазный гидролиз):

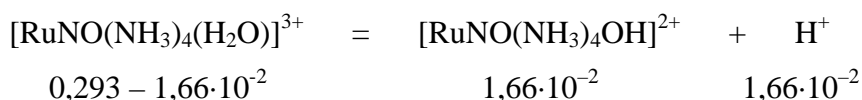
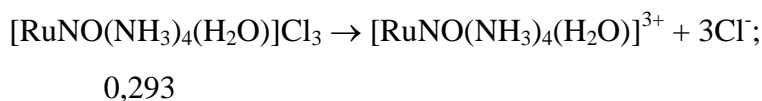


4. Концентрация комплекса **A** в насыщенном растворе $50/344,35 = 0,145$ моль/л, $[H^+] = 10^{-4,89} = 1,29 \cdot 10^{-5}$ моль/л. При растворении **A** в воде он диссоциирует, а образующийся ион аммония подвергается гидролизу:



Константа равновесия процесса гидролиза $K_h = (1,29 \cdot 10^{-5})^2 / 0,29 = 5,7 \cdot 10^{-10}$.

Концентрация комплекса **B** в насыщенном растворе $100/341,45 = 0,293$ моль/л, $[H^+] = 10^{-1,78} = 1,66 \cdot 10^{-2}$ моль/л. При растворении **B** в воде он диссоциирует, а получающийся комплексный катион способен отщеплять протон от координированной молекулы воды с образованием такого же комплексного катиона, какой входит и в состав **B**:



Константа кислотности этого комплекса $K_a = (1,66 \cdot 10^{-2})^2 / (0,293 - 1,66 \cdot 10^{-2}) = 9,97 \cdot 10^{-4} \approx 10^{-3}$.

5. В состав соединения $[RuNO(NH_3)_3(H_2O)Cl](NO_3)_2$ входит три сорта различных азотсодержащих частиц, поэтому спектр ЯМР ^{14}N его раствора будет содержать как минимум три линии: свободного нитрат-иона (как указано в условии задачи, его химсдвиг принят за ноль), координированной нитрозогруппы и координированных молекул аммиака. Поскольку в этом комплексе в *транс*-положении к нитрозогруппе находится координированная молекула воды, то и химсдвиг и частота валентных колебаний N–O будут близки к таковым для комплекса **B**, как и химсдвиг азота в NH_3^1 . Соотношение интенсивностей линий отвечает мольному соотношению частиц в молекуле:

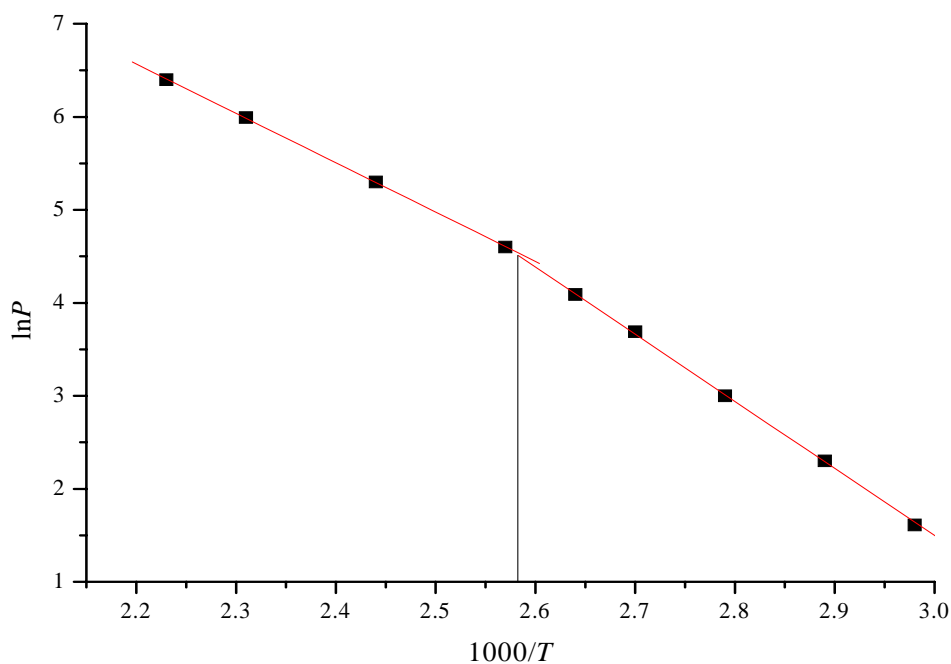
Химсдвиги (м.д.) и отношения интенсивностей ($I_1/I_2/I_3$) линий, наблюдаемых в спектре ЯМР ^{14}N водного раствора $[RuNO(NH_3)_3(H_2O)Cl](NO_3)_2$				Частота валентных колебаний N–O (cm^{-1}) в ИК спектре
1-я линия	2-я линия	3-я линия	$I_1/I_2/I_3$	
0	-20	-408	2/1/3	1925

¹ Строго говоря, в этом комплексе не все молекулы аммиака эквивалентны и при высоком разрешении 3-я линия должна расщепляться еще на две: от молекулы аммиака, транс-партнером которой является хлорид-ион и от двух молекул аммиака, находящихся в транс-положении друг к другу. Однако эти линии находятся очень близко и, как правило, не разрешаются.

Задача 3 (автор И.А.Леенсон)

1. Логарифмируя приведенное в условии уравнение, получаем $\ln p = \ln p_0 - \Delta H/RT$. Это – уравнение прямой в координатах $\ln p$, $1/T$. Поскольку давление – под знаком логарифма, можно использовать любые единицы давления (в том числе и мм рт.ст.). Записываем таблицу значений $\ln p$ и $1/T$ по которой строим график (по оси абсцисс удобнее откладывать величины $1000/T$).

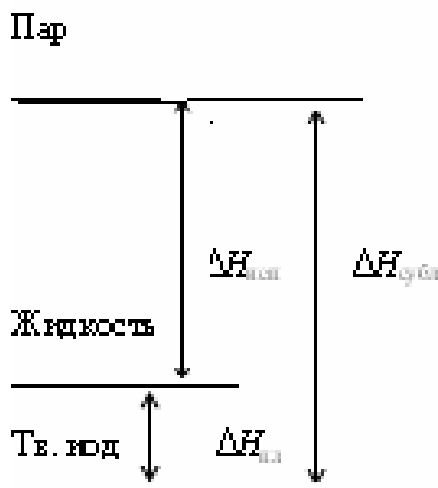
$t, ^\circ\text{C}$	38,7	62,2	73,2	84,7	97,5	105,4	116,5	137,3	159,8	175,2	
T, K	311,9	335,4	346,4	357,9	370,7	378,6	389,7	410,5	433,0	448,4	
$1000/T$ (K^{-1})	3,21	2,98	2,89	2,79	2,70	2,64	2,57	2,44	2,31	2,23	
$p, \text{мм рт.ст.}$	1	5	10	20	40	60	100	200	400	600	
$\ln p$		0	1,61	2,30	3,00	3,69	4,09	4,61	5,30	5,99	6,40



Видно, что график состоит из двух прямолинейных отрезков, отличающихся наклоном. Молекулы иода – не муравьи и строго подчиняются законам, поэтому точки хорошо ложатся на две прямые. Это можно интерпретировать единственным способом: при нагревании иод плавится, поэтому при более низких температурах измеряется равновесное давление паров твердого иода, а при более высоких температурах – жидкого иода. В первом

приближении можно принять, что температуре плавления соответствует точка пересечения двух прямых при $1000/T \approx 2,57 \text{ K}^{-1}$, откуда $T_{\text{пл}} \approx 1/0,00257 \approx 389 \text{ K} \approx 116^\circ\text{C}$ (полученное значение зависит от точности построения графика и может отличаться в ту или другую сторону на несколько градусов; литературные данные: $113,5^\circ\text{C}$). Для более низких температур (точки в правой части графика, равновесие твердый иод – пар) $\text{tg}\alpha \approx -7200 \text{ K}^{-1}$ откуда $\Delta H_{\text{субл}} = R\text{tg}\alpha = 60 \text{ кДж/моль}$ (литературные данные $60,57 \text{ кДж/моль}$).

2. Для более высоких температур (точки в левой части графика, равновесие жидкий иод – пар) $\text{tg}\alpha \approx -5300 \text{ K}^{-1}$, откуда $\Delta H_{\text{исп}} = 44 \text{ кДж/моль}$. Энтальпия плавления иода равна разности теплот сублимации и испарения: $\Delta H_{\text{пл}} = 16 \text{ кДж/моль}$ (литературные данные $15,67 \text{ кДж/моль}$). Соотношение полученных величин представлено на схеме.



Температуре кипения соответствует давление паров над жидким иодом 760 мм. Используя для равновесия жидкость – пар зависимость $\ln p = -5300/T + \ln p_0$ и взяв какую-либо экспериментальную точку (например, $1/T = 2,23 \times 10^{-3}$, $\ln p = 6,40$) можно найти величину $\ln p_0 = 18,22$, а затем из уравнения $\ln p = -5300/T + 18,22$ для $p = 760 \text{ мм}$ ($\ln p = 6,63$) легко найти $T_{\text{кип}} = 457,3 \text{ K} = 184,1^\circ\text{C}$ (литературные данные: $184,35^\circ\text{C}$). Как видим, простейшие построения и расчеты (при хороших экспериментальных данных) позволяют получить некоторые термодинамические свойства с достаточно высокой точностью.

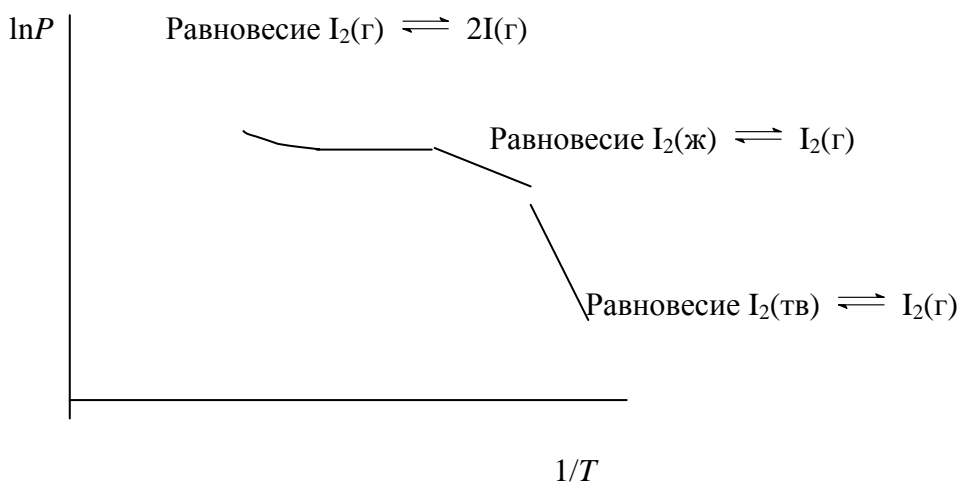
3. В ампуле находится $1/254 = 3,94 \times 10^{-3}$ моль иода. Когда температура достигнет $T_{\text{кип}} = 184,1^\circ\text{C} = 457,3 \text{ K}$, $p = 1 \text{ атм}$, и в газовую фазу перейдет $n = pV/RT = 1 \times 0,1/(0,082 \times 457,3) = 2,67 \times 10^{-3}$ моль, т.е. примерно 2/3 всего иода. При дальнейшем повышении температуры равновесие жидкость – пар будет быстро смещаться в сторону газообразного иода (p растет экспоненциально), пока не испарятся последние остатки жидкости. До этого момента зависимость давления пара от температуры будет оставаться прежней:

$\ln p = -5300/T + 18,22$. Решить аналитически систему из этого уравнения и уравнения идеального газа $pV = nRT$ нельзя, поэтому используем метод приближений.

Итак, в газовой фазе должен оказаться весь иод ($3,94 \times 10^{-3}$ моль). При 200°C ($473,2$ К, что на 16° выше температуры кипения) $\ln p = -5300/473,2 + 18,22 = 7,02$, $p = 1119$ мм и $n = (1119/760) \times 0,1/(0,082 \times 473,2) = 3,79 \times 10^{-3}$ моль – небольшой «недобор»: в ампуле осталась маленькая капелька иода. Повысим температуру еще на 5° . При $T = 205^\circ\text{C} = 478,2$ К $\ln p = -5300/478,2 + 18,22 = 7,14$, $p = 1261$ мм, и $n = (1261/760) \times 0,1/(0,082 \times 478,2) = 4,23 \times 10^{-3}$ моль – явный «перебор». Значит, весь иод испарится при температуре чуть выше 200°C .

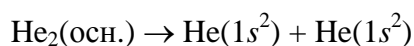
4. При нагревании примерно до 200°C ($1000/T = 2,12$) график будет представлять собой продолжение прямой, соответствующей равновесию жидкость – пар. При более высоких температурах весь иод будет находиться в газовой фазе и повышение давления с температурой будет происходить линейно, в соответствии с уравнением $p = (nR/V)T$, т.е. гораздо медленнее, чем в присутствии жидкого иода. Действительно, по этой формуле легко рассчитать, что, например, при $T = 500\text{К}$ ($1000/T = 2,00$) $\ln p = 7,1$, а при $T = 600\text{К}$ ($1000/T = 1,67$) $\ln p = 7,3$. Следовательно, при температурах выше примерно 200°C график в том же масштабе будет почти параллелен оси абсцисс.

Однако при еще более сильном повышении температуры начнется диссоциация молекул иода на атомы, так что наклон графика будет *постепенно* (хотя и не сильно) увеличиваться, достигнув постоянного значения при почти полной диссоциации (предполагается, что ампула такие температуры выдержит). Как видно из решения задачи 1 раздела «Физическая химия» (Олимпиада 2004 г., автор А.И.Жиров), иод при 440°C диссоциирует на 0,7%, при 900°C – на 14,7%, при 1200°C – на 61,3% и выше 1400°C – примерно на 80%. Условие $1000/T = 0,5$ соответствует $T = 2000\text{ К} = 1727^\circ\text{C}$, и при этой температуре иод, по-видимому, диссоциирует почти нацело. Таким образом, качественно график выглядит так:

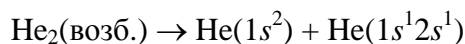


Задача 4 (автор В.В.Еремин)

1. а) В основном состоянии молекула He_2 неустойчива, порядок связи 0.
- б) В первом возбужденном состоянии связь осуществляется двумя электронами, порядок связи 1.
- в) В основном состоянии иона He_2^+ связь осуществляется одним электроном, порядок – 1/2.
2. Нижняя кривая **I** соответствует неустойчивому состоянию, то есть $\text{He}_2(\text{осн.})$. Возбужденное состояние молекулы имеет более низкую энергию, чем возбужденное состояние иона, поэтому кривая **II** соответствует $\text{He}_2(\text{возб.})$, а кривая **III** – $\text{He}_2^+(\text{возб.})$
3. $\text{He}_2(\text{осн.})$ распадается на атомы гелия в основном состоянии:



Первое возбужденное состояние молекулы He_2 коррелирует с первым возбужденным состоянием одного из атомов гелия:



Основное электронное состояние иона He_2^+ соответствует ионизации атома гелия из основного состояния:



4. Энергия перехода $1s \rightarrow 2s$ в атоме гелия равна разности кривых **II** и **I** на бесконечном расстоянии:

$$E_{\text{II}(\infty)} - E_{\text{I}(\infty)} = 20.6 \text{ эВ.}$$

Энергия ионизация атома гелия $\text{He}(1s^2) \rightarrow \text{He}^+(1s^1)$ равна разности кривых **III** и **I** на бесконечном расстоянии:

$$E_{\text{III}(\infty)} - E_{\text{I}(\infty)} = 24.6 \text{ эВ.}$$

5. а) Молекула распадается на атомы гелия.

б) Разность энергий кривых II и I при равновесном расстоянии в $\text{He}_2(\text{возб.})$ примерно равна:

$$\Delta E = E_{\text{II}(1)} - E_{\text{I}(1)} = 17.5 - 3.5 = 14 \text{ эВ} = 2.24 \times 10^{-18} \text{ Дж.}$$

Этой энергии соответствует свет с длиной волны:

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{6.63 \cdot 10^{-34} \cdot 3.00 \cdot 10^8}{2.24 \cdot 10^{-18}} = 8.9 \cdot 10^{-8} \text{ м} = 89 \text{ нм.}$$

Это – вакуумная ультрафиолетовая область.

6. Разность энергий между первым возбужденным и основным электронным состоянием молекулы He_2 :

$$\Delta E = E_{\text{II}(1)} - E_{\text{I}(1)} = 2.24 \times 10^{-18} \text{ Дж.}$$

Это значение равно разности между вторым и первым уровнями энергии электрона в ящике:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{4h^2}{8ml^2} - \frac{h^2}{8ml^2} = \frac{3h^2}{8ml^2},$$

откуда

$$l = \sqrt{\frac{3h^2}{8m\Delta E}} = \sqrt{\frac{3(6.63 \cdot 10^{-34})^2}{8 \cdot 9.11 \cdot 10^{-31} \cdot 2.24 \cdot 10^{-18}}} = 2.8 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 2.8 \text{ \AA}.$$