

РАЗДЕЛ II. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

В конце 60-х – 70-е годы прошлого века в связи с предполагаемым истощением запасов нефти и природного газа возникла идея «водородной энергетики», в которой основным топливом становится водород. Получение большого количества водорода при помощи электролиза воды не слишком эффективно из-за низкого (около 30%) коэффициента полезного действия. В связи с этим был проанализирован альтернативный способ, основанный на прямой термической диссоциации воды, и названный термохимическим методом получения водорода. Источником тепла может служить ядерный реактор или сфокусированная солнечная энергия. При этом экономически обоснованный верхний предел температуры реактора оценивается в 1400 К. Поэтому при выборе совокупности химических реакций, ведущих к образованию водорода, следует стремиться к тому, чтобы температура самой высокотемпературной стадии была как можно ниже.

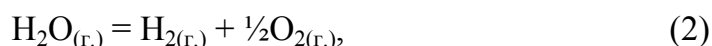
При грубых термохимических оценках с применением известной формулы связи между константой равновесия K_p и изменением стандартной энергии Гиббса $\Delta_r G^\circ$ в реакции

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = -RT \ln K_p \quad (1)$$

часто используется приближение, в котором пренебрегают зависимостью $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ от температуры, и берут их стандартные значения при 273.15 К. Все необходимые для решения задачи данные приведены в таблице (при 273.15 К, S_m° – мольное значение):

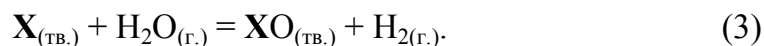
Вещество	$\Delta_f H^\circ$, кДж·моль ⁻¹	S_m° , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
H _{2(г.)}	0	130.6
O _{2(г.)}	0	205.0
H ₂ O _(г.)	-241.8	188.7
Pb _(г.)	—	175.3
Pb _(тв.)	—	64.8
PbO _(тв.)	—	66.5
Be _(г.)	—	136.2
Be _(тв.)	—	9.5
BeO _(тв.)	—	14.1

1. Предполагая, что водяной пар разлагается в соответствии с уравнением реакции



найдите температуру разложения (диссоциации), считая, что степень разложения, при которой $K_p = 1$, достаточна для получения водорода.

2. Попытаемся использовать двухстадийный процесс с участием некоторого элемента X (металла), который сначала реагирует с парами воды с образованием оксида XO :



На второй стадии оксид разлагается на металл и кислород, что обеспечивает регенерацию металла:



Пусть реакция (3) проводится при 400 К. Руководствуясь тем же критерием экономической обоснованности процесса, $K_p(3) = 1$, определите минимальную температуру стадии (4). Для оценки изменения энтропии в реакции (4) в качестве оценочной величины $S^\circ(X)$ и $S^\circ(XO)$ примите среднеарифметические значения величин для свинца и бериллия из вышеприведённой таблицы.

3. Предположим теперь, что металл X , хотя и присутствует при 400 К в твердом состоянии, но достаточно летуч, так что высокотемпературная стадия имеет вид



Запишите все три стадии нового процесса. Оцените новую температуру высокотемпературной стадии, используя энтальпию атомизации, $\Delta_{ат}H^\circ(X, тв.)$, если металл сублимирует с образованием одноатомного газа:



и при 500 К имеет давление насыщенного пара 1 атм.

4. Определите стандартные энергии Гиббса $\Delta_r G^\circ$ при 273.15 К для каждой стадии (3), (5) и (6). В совокупности с полученными величинами $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ представьте результаты в виде таблицы.

5. Какой из металлов, приведенных ниже в таблице, более всего пригоден для практического получения водорода? При выборе руководствуйтесь тем, какие термодинамические свойства веществ способствуют понижению величин температур высокотемпературных стадий, значения которых в принятом приближении вычисляются по формуле:

$$T_{стадии} = \frac{\Delta H_m^0}{\Delta S_m^0}$$

Оксид XO	$\Delta_f G^\circ(\text{XO, тв., 400 K}),$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ат}} H^\circ(\text{X, тв., 298.15 K}),$ кДж·моль ⁻¹
CdO	-219	112
CoO	-199	425
FeO	-245	416
HgO	-48	61
NiO	-210	430
PbO	-178	195
ZnO	-251	302

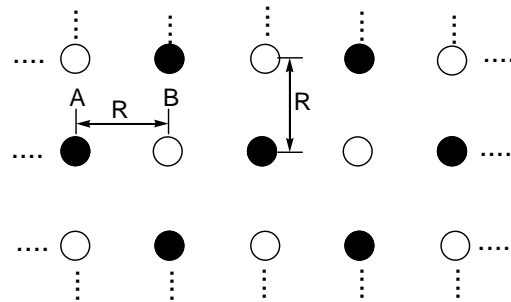
Задача 2

Ионные кристаллы – наиболее простой объект для численного расчета устойчивости и физических свойств вещества с помощью потенциала межатомного взаимодействия. В соответствии с законом Кулона энергия кристалла состава XY имеет вид бесконечной суммы:

$$U_{XY} = N_A \sum_a \frac{(-1)^a Z^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot R_a} \cdot N^{(a)} \quad [\text{Дж/моль}] \quad (1)$$

где $a = 1, 2, 3, \dots$; R_a – радиус «a» координационной сферы, $N^{(a)}$ – число ионов данного знака, находящихся на расстоянии R_a от исходного иона, Z – заряд каждого из ионов X, Y [Кл], $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹, $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл, $\pi = 3.1416$.

1. Рассчитайте энергию двумерного кристалла A^+B^- , изображенного на рисунке, ограничившись двумя координационными сферами. $R_{a=1} = 3 \cdot 10^{-10}$ м.



2. Сумма (1) для данного структурного типа XY является функцией только размеров ионов ($R_+ + R_-$) и заряда Z и может быть преобразована к виду:

$$U_{XY} = -\frac{N_A \cdot A_i \cdot Z^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot (R_+ + R_-)} \quad [\text{Дж/моль}], \text{ где } R_+ \text{ и } R_- \text{ – радиусы катиона и аниона} \quad (2)$$

A_i получила название постоянной Маделунга, в нашем случае «i» – принадлежность этого параметра определенному структурному типу. Энергия структуры (рис) имеет значение – 743.2 кДж/моль. Рассчитайте величину A для этой структуры.

3. В случае, когда катион слишком мал и «проваливается» в пустоты анионной упаковки энергия решетки будет зависеть лишь от Z , радиуса аниона и типа структуры:

$$U_{XY} = -\frac{N_A \cdot A_i \cdot Z^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot R_-(\rho_i + 1)}; (A_i, \rho_i \text{ приведены в таблице}) \quad (2a)$$

При этом энергия (2) структуры с меньшим координационным числом для некоторого значения $(R_+/R_-)_c$ будет равна энергии (2a) структуры с бóльшим координационным числом.

Структурный тип	CsCl ($N^{(1)} = 8$)	NaCl ($N^{(1)} = 6$)	ZnS ($N^{(1)} = 4$)
A_i	1.7627	1.7476	1.6381
Радиус катионной пустоты в анионной кладке $\rho_i = R_+/R_- (R_+ < R_-)$	$\sqrt{3} - 1$	$\sqrt{2} - 1$	$\sqrt{3/2} - 1$

а) Рассчитайте значения $(R_+/R_-)_c$ для случаев:

i) CsCl и NaCl; ii) CsCl и ZnS; iii) NaCl и ZnS;

б) На оси (R_+/R_-) укажите области, в которых будет устойчив структурный тип NaCl.

4. Для учета деформируемости ионов в уравнение (2) был введен член, учитывающий взаимное отталкивание заполненных электронных оболочек **X** и **Y**:

$$U_{XY} = -\frac{N_A \cdot A_i \cdot Z^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot (R_+ + R_-)} + \frac{N_A \cdot N^{(1)} \cdot B}{(R_+ + R_-)^n} \quad (3)$$

где B и n – параметры, постоянные для ионов **X** и **Y**, и не зависящие от $N^{(1)}$.

Равновесное расстояние R_0 для соединения **XY** с ионным типом связи является решением уравнения:

$$\left(\frac{\Delta U_{XY}}{\Delta R_1} \right)_{(R_+ + R_-) = R_0} = \frac{N_A \cdot A_i \cdot Z^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot R_0^2} - \frac{N_A \cdot n \cdot N^{(1)} \cdot B}{R_0^{n+1}} = 0. \quad (4)$$

а) Выразите R_0 как функцию n и B , полагая, что все остальные величины известны.

б) Выразите равновесную энергию $U(R_0)$ как функцию n и B .

5. Равенство энергий U_1 и U_2 двух фаз при некотором n_c с учетом предположений (3 – 4) может быть записано в виде:

$$n_c = \lg\left(\frac{N_1^{(1)}}{N_2^{(1)}}\right) / \lg\left(\frac{A_1}{A_2}\right) \quad (5)$$

а) Рассчитайте значения n_c для случаев равенства энергий кристалла **XY**, существующего в форме двух структурных типов:

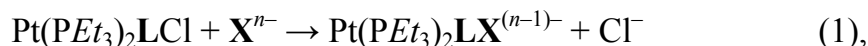
i) CsCl и NaCl; ii) CsCl и ZnS; iii) NaCl и ZnS;

б) Расположите структурные типы в порядке уменьшения устойчивости при:

i) $n = 5$; ii) $n = 15$; iii) $n = 25$; iv) $n = 35$.

Задача 3

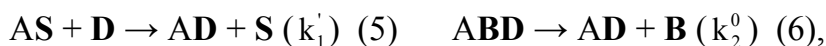
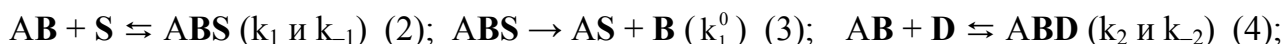
Изучая реакции замещения, Basolo F., Chatt J. и Gray H. опубликовали ряд работ по кинетике взаимодействия комплексов Pt^{2+} ($C_{\text{комп}} = 0.1$ моль/л):



№	Растворитель	Комплекс	L	X	$k_{\text{exp}}, \text{c}^{-1}$ при $C_X, \text{моль/л}$				
					0	$1 \cdot 10^{-3}$	$3.1 \cdot 10^{-3}$	$6.2 \cdot 10^{-3}$	$9.3 \cdot 10^{-3}$
1	C_2H_5OH	транс	$C_6H_5^-$	Py	$3.30 \cdot 10^{-5}$	$4.90 \cdot 10^{-5}$	$8.26 \cdot 10^{-5}$	$1.32 \cdot 10^{-4}$	$1.82 \cdot 10^{-4}$
2	C_2H_5OH	транс	$C_6H_5^-$	Br^-	$3.32 \cdot 10^{-5}$		+		$5.63 \cdot 10^{-5}$
3	C_2H_5OH	транс	$C_6H_5^-$	I^-	$3.29 \cdot 10^{-5}$			+	$3.16 \cdot 10^{-3}$
4	CH_3OH	транс	$C_6H_5^-$	Py	$1.40 \cdot 10^{-4}$	+			$2.89 \cdot 10^{-4}$
5	C_3H_7OH	транс	$C_6H_5^-$	Py	$8.10 \cdot 10^{-6}$			+	$1.57 \cdot 10^{-4}$
6	C_2H_5OH	транс	$(CH_3)_2C_6H_3^-$	Py	$4.70 \cdot 10^{-6}$		+		$2.60 \cdot 10^{-5}$
7	C_2H_5OH	транс	$(CH_3)_3C_6H_2^-$	Py	$9.40 \cdot 10^{-7}$				$9.42 \cdot 10^{-7}$
8	C_2H_5OH	цис	$C_6H_5^-$	Py	$2.20 \cdot 10^{-2}$	+			$8.80 \cdot 10^{-2}$
9	C_2H_5OH	цис	$(CH_3)_2C_6H_3^-$	Py	$5.50 \cdot 10^{-5}$				$2.20 \cdot 10^{-4}$
10	C_2H_5OH	цис	$(CH_3)_3C_6H_2^-$	Py	$3.30 \cdot 10^{-6}$				$3.26 \cdot 10^{-6}$

1. Приведите электронную формулу валентных орбиталей центрального атома. Изобразите пространственные формулы исходных диамагнитных комплексов.

2. Проанализировав данные опытов 1 – 5 и элементарные стадии:



укажите, является ли реакция последовательной, параллельной или параллельно-последовательной. Составьте схему реакции из элементарных стадий. Определите частицы из уравнения (1) и из таблицы, зашифрованные буквами **B**, **D** и **S**.

3. Выведите общее кинетическое уравнение реакции (1), исходя из стадий (2 – 6).

4. Для опытов 1 – 6, 8 и 9 вычислите константы k_S и k_D , если $k_{\text{exp}} = k_S + k_D \cdot C_D$.

5. Вычислите скорость реакции в опытах, для которых в таблице стоит «+».

6. Проанализировав данные опытов 1, 6, 8 и 9, предложите геометрическую конфигурацию **ABS** и **ABD**.

7. Объясните, почему k_S зависит от **L**, но не зависит от **X**.

8. Предложите механизм реакции в опытах 7 и 10. Выведите кинетическое уравнение.

9. Укажите геометрические изомеры, которые образуются из исходных цис- и транс-комплексов. Приведите структурные формулы: **AB** → **ABD** → **AD**.