

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор Еремин В.В.)

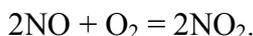
1. Возьмем 1 моль воздуха, содержащего 125 ppb озона. Молярный объём газов при температуре 25 °С и давлении 101,3 кПа составляет:

$$V_m = \frac{RT}{p} = \frac{8,314 \cdot 298}{101,3} = 24,5 \text{ л/моль.}$$

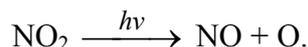
В этом объёме содержится $125 \cdot 10^{-9}$ моль озона. Молярная концентрация:

$$c(\text{O}_3) = \frac{\nu}{V} = \frac{125 \cdot 10^{-9}}{24,5} = 5,1 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

2. В выхлопных газах присутствует NO, который на воздухе окисляется до NO₂:



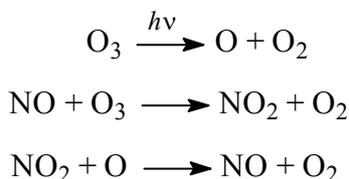
NO₂ – окрашенный газ, он поглощает видимый свет и диссоциирует на NO и атомарный кислород:



Атомарный кислород присоединяется к молекуле O₂, образуя молекулу озона:

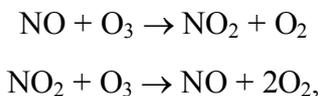


3. Механизм, предложенный Нобелевским лауреатом Полом Кратценом (Германия), имеет вид:



Суммарно: $2\text{O}_3 = 3\text{O}_2$.

Частично правильным можно считать и такой двухстадийный механизм:



поскольку в этом механизме нет фотохимической стадии.

4. Концентрации интермедиатов – Cl и ClO – практически постоянны. Следовательно, равны друг другу скорости разложения хлора и его ассоциации:

$$\begin{aligned} r_1 = k_1[\text{Cl}_2] &= r_{-1} = k_{-1}[\text{Cl}]^2 \\ [\text{Cl}] &= \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2}, \end{aligned}$$

а также скорости второй и третьей реакции:

$$r_2 = k_2[\text{Cl}][\text{O}_3] \quad r_3 = k_3[\text{ClO}][\text{O}_3]$$

Скорость разложения озона равна сумме скоростей второй и третьей реакций:

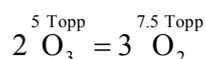
$$r(\text{O}_3) = r_2 + r_3 = 2r_2 = 2k_2[\text{Cl}][\text{O}_3] = 2k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2} [\text{O}_3][\text{Cl}_2]^{1/2}.$$

Общий порядок реакции – 3/2, порядок по озону – первый.

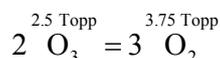
5. Хлор в данной реакции не расходуется, а по озону реакция имеет первый порядок, следовательно за равные промежутки времени распадается одна и та же доля озона. Период полураспада в реакциях первого порядка не зависит от концентрации распадающегося вещества и обратно пропорционален константе скорости (в которую в данном случае входит корень из концентрации хлора):

$$t_{1/2} \sim \frac{1}{k_{\text{набл}}} = \frac{1}{2k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2}} \sim \frac{1}{[\text{Cl}_2]^{1/2}}$$

а) Общее давление увеличилось на $13,5 - 11 = 2,5$ Торр, следовательно давление разложившегося озона равно 5 Торр:

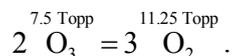


Значит, 10 мин – период полураспада озона при данных температуре и давлении хлора. За следующие 10 мин распадется половина от оставшегося озона:



и давление возрастет еще на $3,75 - 2,5 = 1,25$ Торр, то есть составит $13,5 + 1,25 = 14,75$ Торр.

б) Если давление хлора увеличить в 4 раза, период полураспада озона уменьшится в 2 раза и составит 5 мин. За 10 мин (два периода полураспада) разложится 75% озона:



Общее давление равно: $(10 - 7,5) + 4 + 11,25 = 17,75$ Торр.

Система оценивания

- | | | |
|----|--|------------------|
| 1. | за правильный ответ с расчётами | 4 б. |
| 2. | за механизм, связанный с выхлопными газами, 2 б. – без них | 4 б. |
| 3. | за механизм с фотохимией и катализатором NO, 3 б. – без фотохимии, но с катализатором NO, 1 б. – и без фотохимии, и без катализатора | 4 б. |
| 4. | 4 балла за правильное кинетическое уравнение и по 1 б. за каждый порядок (даже при неправильном кинетическом уравнении) | 6 б. |
| 5. | пункт (а) – 4 балла, пункт (б) – 3 б. | 7 б. |
| | | Всего 25 баллов. |

Задача 2 (автор Еремин В.В.)

1. Правильный ответ – (а).

(б) – убывающая функция, (в) и (г) не удовлетворяют граничному условию при $r \rightarrow \infty$.

2. Решим систему:

$$\begin{cases} T_1 = T_\infty \left(1 - \frac{C}{r_1}\right) \\ T_2 = T_\infty \left(1 - \frac{C}{r_2}\right) \end{cases}$$

Выразив из первого уравнения C и подставив во второе, находим:

$$T_\infty = T_1 + \frac{T_2 - T_1}{1 - \frac{r_1}{r_2}} = 1080 + \frac{130}{1 - \frac{1}{2}} = 1340 \text{ К}.$$

3. Для ответа на этот вопрос надо определить значение константы C . Подставляя в первое уравнение системы $T_\infty = 1340 \text{ К}$, $T_1 = 1080 \text{ К}$, $r_1 = 2,5 \text{ нм}$, находим $C = 0,485 \text{ нм}$.

Теперь учтём, что отклонение в $T_{\text{пл}}$ должно быть больше 1 %:

$$1 - \frac{C}{r} \leq 0,99,$$

$$r \leq \frac{C}{1 - 0,99} = 48,5 \text{ нм}.$$

Частицы считаются наночастицей при радиусе, не превышающем 48,5 нм.

Найдём число атомов золота в такой частице. Масса частицы:

$$m = \rho V = \rho \frac{4}{3} \pi r^3 = 19,3 \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot (48,5 \cdot 10^{-7})^3 = 9,22 \cdot 10^{-15} \text{ г}.$$

Число атомов в ней:

$$N = \frac{m}{M} N_A = \frac{9,22 \cdot 10^{-15}}{197} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 2,82 \cdot 10^7.$$

Частицы, содержащие больше 28 млн. атомов золота, можно считать объёмной фазой.

4. Обозначим температуру плавления наночастиц T , а объёмной фазы – T_∞ .

Запишем равенство энергий Гиббса при T_∞ для объёмных твёрдой и жидкой фаз:

$$H_{\text{ТВ}} - T_\infty S_{\text{ТВ}} = H_{\text{Ж}} - T_\infty S_{\text{Ж}}.$$

То же равенство для твёрдой наночастицы и объёмной жидкой фазы при температуре T :

$$H_{\text{ТВ}} - TS_{\text{ТВ}} + \frac{2\sigma V_{\text{ТВ}}}{r} = H_{\text{Ж}} - TS_{\text{Ж}}.$$

Вычитая первое уравнение из второго, получим:

$$\frac{2\sigma V_m}{r} = (T_\infty - T)(S_{\text{ж}} - S_{\text{тв}}).$$

Из условия равновесия для объёмных фаз находим разность энтропий:

$$S_{\text{ж}} - S_{\text{тв}} = \frac{H_{\text{ж}} - H_{\text{тв}}}{T_\infty} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_\infty}.$$

Окончательно получаем:

$$T = T_\infty \left(1 - \frac{2\sigma V_m}{r \Delta H_{\text{пл}}} \right).$$

Следовательно, константа C в уравнении (1а) выражается через свойства твёрдого золота:

$$C = \frac{2\sigma V_m}{\Delta H_{\text{пл}}}.$$

Отсюда можно найти поверхностное натяжение (при расчёте все величины выражаем в единицах СИ):

$$\sigma = \frac{C \Delta H_{\text{пл}}}{2V_m} = \frac{(0,485 \cdot 10^{-9}) \cdot 12550}{2 \cdot \frac{0,197}{19300}} = 0,298 \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} = 0,298 \frac{\text{Н}}{\text{м}}.$$

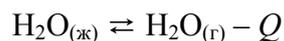
Это в 240 раз меньше поверхностного натяжения воды при комнатной температуре.

Система оценивания

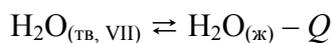
1. за правильный ответ..... 4 б.
 2. за правильный ответ..... 6 б.
 3. 2 б. – за константу C , 2 б. – за правильный радиус, 3 б. – за число атомов (даже при неправильном радиусе)..... 7 б.
 4. 5 б. за вывод уравнения, 3 б. за расчёт поверхностного натяжения..... 8 б.
-Всего 25 б.

Задача Ф-3 (авторы Еремин В.В., Глебов И.О.)

1. При увеличении давления температура кипения воды растёт, температура плавления льда I уменьшается, а льда VII – увеличивается. Это происходит потому, что реакции

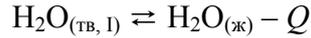


и



протекают с увеличением объёма и поглощением теплоты; при увеличении давления равновесие смещается влево, и для его восстановления надо повышать температуру.

Реакция



протекает с уменьшением объёма и поглощением теплоты; при увеличении давления равновесие смещается вправо, и для его восстановления надо понижать температуру.

2. а) 230 К: газ \rightarrow лёд I \rightarrow лёд III \rightarrow лёд V \rightarrow лёд VI

б) 400 К: газ \rightarrow жидкость \rightarrow лёд VII

в) 700 К: только газ, никаких фазовых переходов не происходит.

3. $P(T)$ – убывающая функция температуры, поэтому наименьшая температура будет при наибольшем давлении. Решим уравнение:

$$395,2 \cdot \left(1 - \left(\frac{T}{273,16} \right)^9 \right) = 200.$$

$$\left(\frac{T}{273,16} \right)^9 = 0,506.$$

$$T = 253,25 \text{ К} = -19,9 \text{ }^\circ\text{C}.$$

4. В кубической кристаллической решётке вершина куба принадлежит одновременно 8 кубам, а грань – двум. В одной элементарной ячейке кубического льда содержится

$$8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} + 4 = 8$$

молекул H_2O . В одном моле воды содержится $6,02 \cdot 10^{23} / 8$ элементарных кубов.

Молярный объём кубического льда:

$$V_m = \frac{6,02 \cdot 10^{23}}{8} \cdot (0,636 \cdot 10^{-9})^3 = 1,936 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 / \text{моль} = 19,36 \text{ см}^3 / \text{моль}.$$

Плотность равна молярной массе, делённой на молярный объём:

$$\rho = \frac{M}{V_m} = \frac{18,0}{19,36} = 0,930 \text{ г/см}^3.$$

Лёд Ic легче воды и будет плавать на её поверхности.

5. Судя по диаграмме состояния, ночью на поверхности Марса равновесное состояние воды – лёд, днем – газ (так как давление 400 Па – ниже давления тройной точки).

6. Сравнение двух фотографий показывает, что количество льда за 4 дня немного уменьшилось – произошла его сублимация при нагревании дневными лучами Солнца.

Система оценивания

- за каждую температуру с объяснением по 2 б., без объяснения или с неправильным объяснением – по 0,5 б. б б.
- по 2 б. за каждую температуру..... б б.

3. за правильный ответ..... 3 б.
4. 2 б. за число молекул в ячейке, 3 б. – за плотность, 1 б. за сравнение с водой 6 б.
5. 1 – за день, 1 – за ночь 2 б.
6. 1 б. за наблюдение, 1 – за объяснение..... 2 б.
.....Всего 25 б.