

## Физическая химия

### Решение задачи 1 (И. А. Седов)

1.  $1 \cdot \sin 60^\circ = n \cdot \sin 40.5^\circ$ ;  $n = 1.333$ .

2. Согласно закону преломления, если угол преломления оказывается больше  $90^\circ$ , то преломления происходить не будет, а весь свет будет отражаться от границы раздела фаз. Значит,  $1 \cdot \sin 90^\circ = n \cdot \sin 47.5^\circ$ , откуда  $n = 1.356$ .

3.  $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{R_p}{M} = \frac{12.92 \cdot 0.789}{46} = 0.222$ , откуда  $n = \sqrt{\frac{1 + 2 \cdot 0.222}{1 - 0.222}} = 1.362$ .

4. Нам известна молярная рефракция этанола  $C_2H_6O$ , также мы можем рассчитать молярные рефракции воды  $H_2O$  и пентана  $C_5H_{12}$ :

$$R(H_2O) = \frac{18}{1} \cdot \frac{1.333^2 - 1}{1.333^2 + 2} = 3.70,$$

$$R(C_5H_{12}) = \frac{72}{0.626} \cdot \frac{1.356^2 - 1}{1.356^2 + 2} = 25.13.$$

Тогда для атомных рефракций (обозначив их просто С, Н и О) можно записать следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} 2H + O = 3,70 \\ 5C + 12H = 25,13 \\ 2C + 6H + O = 12,92 \end{cases}$$

Решение этой системы даёт  $C = 2.53$ ,  $H = 1.04$ ,  $O = 1.62$ . Теперь можно рассчитать молярную рефракцию глицерина:

$$R(C_3H_8O_3) = 3 \cdot 2.53 + 8 \cdot 1.04 + 3 \cdot 1.62 = 20.77.$$

Аналогично п. 3,

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{R_p}{M} = \frac{20.77 \cdot 1.261}{92} = 0.285, \text{ откуда } n = \sqrt{\frac{1 + 2 \cdot 0.285}{1 - 0.285}} = 1.482.$$

(Экспериментальное значение равно 1.473).

5. Молярная рефракция вещества **X** составляет  $R(X) = \frac{192}{0.919} \cdot \frac{1.393^2 - 1}{1.393^2 + 2} = 49.86$ .

Молярной массе 192 может отвечать несколько различных брутто-формул  $C_xH_yO_z$ , при этом возможность гидролиза указывает на то, что  $z > 0$ . Представив молярную рефракцию как сумму атомных рефракций аналогично предыдущему

пункту, получим систему уравнений:

$$\begin{cases} 2,53x + 1.04y + 1.62z = 49.86 \\ 12x + y + 16z = 192 \end{cases}$$

Избавляясь от  $y$ , получаем  $9.95x + 15.02z = 149.82$ . Найдём значения  $x$  при различных  $z$ :

$z$	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$x$	13.55	12.04	10.53	9.02	7.51	6.00	4.49	2.98	1.47
Формула	–	$C_{12}H_{16}O_2$	–	$C_9H_{20}O_4$	–	$C_6H_{24}O_6$	–	$C_3H_{28}O_8$	–

При  $z > 9$  получаются отрицательные значения  $x$ , при нечётных  $z$  – нецелые.

При  $z = 6$  и  $8$  получаем брутто-формулы соединений, которые не могут существовать (атомов водорода слишком много). Из оставшихся двух возможных формул формула  $C_9H_{20}O_4$  отвечает насыщенному соединению, не содержащему двойных связей и циклов. Поскольку простые эфиры при кипячении с водой не гидролизуются, это должно быть соединение, в котором у одного атома углерода которого расположено более одного атома кислорода, то есть ацеталь, кеталь или ортоэфир. Однако при гидролизе любого ацетала или кетала, а также ортоэфиров карбоновых кислот будут образовываться соответственно альдегид, кетон, или свободная кислота, а также спирт. Поэтому после кипячения в закрытом сосуде в растворе будет присутствовать более одного органического вещества. Единственный удовлетворяющий условиям вариант – это тетраэтилортокарбонат  $C(OC_2H_5)_4$ , образующий при гидролизе этанол и углекислый газ. Ациклические соединения с формулой  $C_{12}H_{16}O_2$  при гидролизе дают более одного продукта.

Таким образом, **X** –  $C(OC_2H_5)_4$ .

## Система оценивания

1. Верный ответ **2 балла**
2. Верный ответ **5 баллов**
3. Верный ответ **3 балла**
4. Значения рефракций – по 1.5 балла,  
верно составленная система уравнений – 1 балл,  
верный ответ – 3 балла **7 баллов**
5. Значение рефракции – 1 балл, **8 баллов**  
верная брутто-формула – 2 балла,  
верная структурная формула – 5 баллов

**ИТОГО: 25 баллов**

## Решение задачи 2 (И. А. Седов)

1. При электролизе раствора гидроксида калия выделяются водород и кислород. Карбонат-ионы также не будут подвергаться электролизу. Кажется очевидным, что в конденсате может присутствовать только вода (учитывая тот факт, что 70 °С – достаточно высокая температура для существенного её испарения).

В любом случае, конденсат помимо вещества **X** содержит не менее 100 % – 70 % = 30 % воды. При электролизе в присутствии инертного электролита – фторида калия – она будет разлагаться до кислорода и водорода:

$2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ . Заметим, что из 1.000 г воды образуется

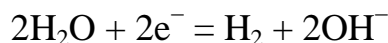
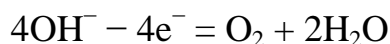
$\frac{1.000}{18.015} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{1000 \cdot 8.314 \cdot 273.15}{101300} = 1.867$  л газов, что лишь на 7 % больше, чем

наблюдаемое количество. Это наводит на мысль, что речь идёт о способе получения тяжёлой воды  $\text{D}_2\text{O}$ , которая имеет молярную массу около 20 г/моль и при электролизе будет давать примерно на 10 % меньший объём газов, чем обычная.

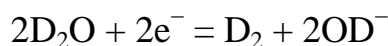
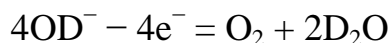
Данный метод основан на том, что электролитическое разложение тяжёлой воды протекает чуть труднее, чем обычной, и при электролизе дейтерий накапливается в растворе, а протий выделяется в виде газообразного водорода. В то же время давления насыщенных паров обычной и тяжёлой воды почти не

отличаются, и испаряющаяся вода будет иметь тот же изотопный состав, что и электролит, то есть будет обогащена дейтерием. В каждой последующей ячейке концентрация дейтерия в воде значительно выше, чем в предыдущей. Поскольку изначально вода содержит лишь около 0.01 % дейтерия, ячеек нужно достаточно много.

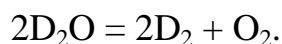
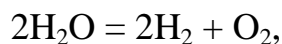
2. Уравнения процессов, протекающих на электродах:



При достижении высокой концентрации тяжёлой воды значительная её часть также подвергается электролизу:



3. При исчерпывающем электролизе вся обычная вода и тяжёлая вода разложатся с образованием водорода и кислорода:



Общее количество лёгкой и тяжёлой воды в 1.000 г конденсата составляет

$$\frac{2}{3} \cdot \frac{101300 \cdot 1.750}{1000 \cdot 8.314 \cdot 273.15} = 0.05204 \text{ моль, тогда средняя молярная масса воды равна}$$

$$\frac{1.000}{0.05204} = 19.22 \text{ г/моль. Это означает, что молярная доля тяжёлой воды в}$$

$$\text{конденсате равна } \frac{19.22 - 18.015}{2} \approx 0.60, \text{ что соответствует } \frac{0.60 \cdot 20}{19.22} \cdot 100\% = 62\%$$

по массе.

Тяжёлая вода может свободно обмениваться протонами с лёгкой с образованием HDO, распределение протия и дейтерия по молекулам можно считать строго случайным. Поэтому молярная доля D<sub>2</sub>O в конденсате будет равна 0.6<sup>2</sup> = 0.36, или 36 % молекул D<sub>2</sub>O, 0.4<sup>2</sup> = 0.16, или 16 % молекул H<sub>2</sub>O и 100 % - 36 % - 16 % = 48 % молекул HDO.

4. Да, никаких принципиальных ограничений концентрации тяжёлой воды нет.



## Система оценивания

- |  |            |
|--|------------|
| 1. Верный ответ  | 7.5 баллов |
| 2. 2 уравнения – по 1.5 балла,<br>уравнения с дейтерием – по 0.5 балла   | 4 балла    |
| 3. Верное значение – 3 балла,<br>верное указание видов молекул – 2 балла,<br>верное содержание каждого типа молекул – по 1.5 балла | 9.5 баллов |
| 4. Верный ответ  | 2 балла    |
| 5. Верное уравнение  | 2 балла    |

**ИТОГО: 25 баллов**

## Решение задачи 3 (Д. Г. Сырлыбаева)

1. Найдем температурный коэффициент сопротивления

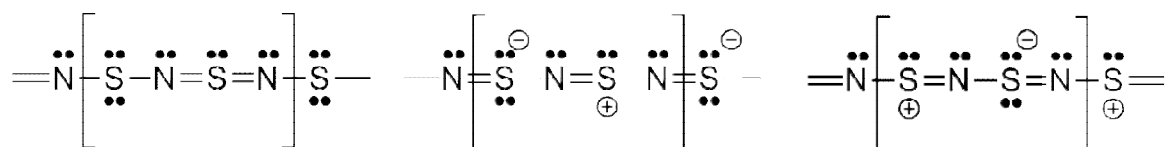
$$\alpha = \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0(T - T_0)} = \frac{4.45 \cdot 10^{-4} - 3.33 \cdot 10^{-4}}{3.33 \cdot 10^{-4}(398 - 298)} = 3.36 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}.$$

При температуре перехода в сверхпроводящее состояние удельное сопротивление становится равным нулю:

$$3.33 \cdot 10^{-4} [1 + 3.36 \cdot 10^{-3}(T_c - 298)] \approx 0,$$

откуда  $T_c = 0.38 \text{ K}$ . В зависимости от погрешности округления значение  $T_c$  может достигать 0.6 – 0.8 К, все эти значения принимаются как правильные.

2. Резонансные структуры полисульфонитрида:



3. Прологарифмировав выражение  $\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$  и записав разность  $\ln \sigma$  при двух

температурах, получаем  $\ln \frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \frac{E_A}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ , откуда при 293 и 693 К

$$E_A = \frac{\ln \left( \frac{7.15 \cdot 10^{-4}}{2.38 \cdot 10^{-6}} \right) \cdot 8.314 \cdot 693 \cdot 293}{400} = 24.1 \text{ кДж/моль}.$$

Величина энергии активации проводимости соответствует энергии перехода с  $n = N/2$  на уровень энергии с  $n = (N/2) + 1$ . Тогда

$$\Delta E = \frac{h^2}{8ml^2(N-1)^2} \left[ \left( \frac{N}{2} + 1 \right)^2 - \left( \frac{N}{2} \right)^2 \right] = \frac{h^2(N+1)}{8ml^2(N-1)^2},$$

где  $L = l \cdot (N - 1)$ . Для расчёта переводим значение энергии активации из кДж/моль в Дж:  $24.1 \cdot 10^3 / 6.02 \cdot 10^{23} = 4.00 \cdot 10^{-20}$  Дж. Подставляем числовые значения в уравнение:

$$4.00 \cdot 10^{-20} = \frac{(6.63 \cdot 10^{-34})^2 (N+1)}{8 \cdot 9.11 \cdot 10^{-31} \cdot (0.142 \cdot 10^{-9})^2 (N-1)^2} = 2.99 \cdot 10^{-18} \cdot \frac{N+1}{N^2 - 2N + 1}$$

Решая квадратное уравнение, находим:  $N \approx 78$ .

**4.** Молярная масса полимера с  $N = 78$  равна 1014 г/моль. В 1 грамме содержится  $(1 \cdot 78 / 1014) \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \approx 4.63 \cdot 10^{22}$   $\pi$ -электронов.

(В принятой модели число  $\pi$ -электронов не зависит от степени полимеризации, если последняя достаточно велика).

**5.** Сопротивление полимера  $R_{\text{полимер}} = (1/7.49 \cdot 10^4) / (10 \cdot 10^{-7}) = 13.35$  Ом.

Сопротивление медной проволоки  $R_{\text{Cu}} = \frac{\rho \cdot l}{S}$ , откуда

$$l = \frac{R \cdot S}{\rho} = \frac{13.35 \cdot 3.14 \cdot (0.05)^2}{1.75 \cdot 10^{-6}} = 59900 \text{ см} = 599 \text{ м.}$$

## Система оценивания

1. Определение температурного коэффициента сопротивления **5 баллов**  
– 3 балла  
Расчёт температуры перехода в сверхпроводящее состояние  
– 2 балла
2. Каждая резонансная структура по 2 балла **6 баллов**
3. Вывод формулы для расчёта энергии активации – 2 балла **8 баллов**  
Числовое значение энергии активации – 1 балл  
Вывод выражения зависимости энергии активации  
проводимости от числа атомов углерода – 3 балла  
Числовое значение  $N$  – 2 балла
4. Расчет количества  $\pi$ -электронов – 2 балла **2 балла**
5. Расчет величины сопротивления полимера – 1 балл **4 балла**  
Определение длины медной проволоки – 3 балла

**ИТОГО: 25 баллов**

## Решение задачи 4 (В. В. Ерёмин)

Идея задачи состоит в том, что любую смесь газообразных алканов, независимо от её конкретного состава, можно рассматривать как индивидуальный алкан со средней формулой  $C_xH_{2x+2}$  ( $x$  – среднее число атомов углерода в молекуле, рассчитанное с учётом мольных долей газов; оно может быть нецелым). Например, смесь равных объёмов  $CH_4$  и  $C_2H_6$  характеризуется средней формулой  $C_{1.5}H_5$ .

Для такого «усреднённого» алкана можно рассчитать все величины, кроме (в) и (г). Первую нельзя определить, потому что неизвестны плотности жидких алканов, а вторую – потому, что для определения точного состава смеси 4 веществ не хватает данных.

$$1. \text{ а) } M_{\text{cp}} = \frac{\rho RT}{p} = \frac{0.940 \cdot 8.314 \cdot 298}{101.3} = 23 \text{ г/моль.}$$

По молярной массе найдём среднюю формулу смеси  $C_xH_{2x+2}$ , это потребуется для дальнейших расчётов.

$14x + 2 = 23$ , откуда  $x = 1.5$ . Средняя формула смеси –  $C_{1.5}H_5$ .

б) При нормальных условиях все низшие алканы – ещё газы, поэтому

$$\rho = \frac{M}{V_m} = \frac{23}{22.4} = 1.03 \text{ г/л.}$$

в) –

г) –

д) Массовую долю углерода можно найти по средней формуле:

$$\omega(C) = \frac{12x}{14x+2} = \frac{12 \cdot 1.5}{23} = 0.783 = 78.3 \text{ \%}.$$

Это же значение можно определить и стандартным способом, не используя понятие средней формулы. Возьмём 1 моль смеси, пусть он содержит  $a$  моль  $CH_4$ ,  $b$  моль  $C_2H_6$ ,  $c$  моль  $C_3H_8$  и  $(1 - a - b - c)$  моль  $C_4H_{10}$ . Запишем среднюю молярную массу смеси:

$$23 = 16a + 30b + 44c + 58(1 - a - b - c),$$

откуда

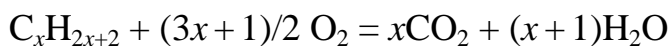
$$3a + 2b + c = 2.5.$$

Массовая доля углерода в смеси:

$$\omega(C) = \frac{12(a + 2b + 3c + 4(1 - a - b - c))}{23} = \frac{12 \cdot (4 - 3a - 2b - c)}{23} = \frac{12 \cdot (4 - 2.5)}{23} = 0.783.$$

Аналогичные расчёты можно выполнить и для величин в пунктах (е) – (з), если найти соответствующие величины для каждого алкана по отдельности. Дальше мы будем пользоваться только понятием средней формулы.

е) Уравнение полного сгорания алканов:

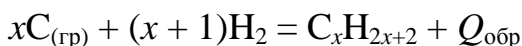


$$V(O_2) = (3x + 1)/2 V(C_xH_{2x+2}),$$

$$V(C_xH_{2x+2}) = 1 \text{ л}, x = 1.5,$$

$$V(O_2) = 2.75 \text{ л}$$

ж) Найдём теплоту образования индивидуального алкана, содержащего  $x$  атомов углерода, из простых веществ:



Для получения 1 моля алкана надо испарить  $x$  молей графита, разорвать



$(x + 1)$  молей связей Н–Н, а затем образовать  $(x - 1)$  молей связей С–С и  $(2x + 2)$  молей связей С–Н. По закону Гесса,

$$Q_{\text{обр}}(\text{C}_x\text{H}_{2x+2}) = (-705) \cdot x - (x + 1) \cdot 436 + (x - 1) \cdot 334 + (2x + 2) \cdot 412 = 17x + 54$$

(кДж/моль)

при  $x = 1.5$

$$Q_{\text{обр}}(\text{смеси}) = 17 \cdot 1.5 + 54 = 79.5 \text{ кДж/моль.}$$

з) По уравнению реакции сгорания из п. (е),

$$Q_{\text{сгор}}(\text{C}_x\text{H}_{2x+2}) = xQ_{\text{обр}}(\text{CO}_2) + (x + 1)Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) - Q_{\text{обр}}(\text{C}_x\text{H}_{2x+2}) =$$
$$= 394x + 242(x + 1) - (17x + 54) = 619x + 188 \text{ (кДж/моль)}$$

при  $x = 1.5$

$$Q_{\text{сгор}}(\text{смеси}) = 619 \cdot 1.5 + 188 = 1116.5 \text{ кДж/моль.}$$

2. Максимально возможное содержание метана в смеси будет в случае, когда остальная часть смеси будет представлена только самым тяжёлым газом – бутаном, а этана и пропана будет пренебрежимо мало. Обозначим мольную долю метана в такой смеси  $x_{\text{max}}$  и выразим через неё среднюю молярную массу:

$$16x_{\text{max}} + 58(1 - x_{\text{max}}) = 23,$$

$$x_{\text{max}} = 0.833 = 83.3 \%$$

Минимальное количество метана в смеси соответствует случаю, когда остальная часть смеси содержит только самый лёгкий газ – этан.

$$16x_{\text{min}} + 30(1 - x_{\text{min}}) = 23,$$

$$x_{\text{min}} = 0.5 = 50 \%$$

### Ответы.

1. а)  $M_{\text{ср}} = 23$  г/моль.

б)  $\rho = 1.03$  г/л.

в) Однозначно определить нельзя.

г) Однозначно определить нельзя.

д)  $\omega(\text{C}) = 78.3 \%$ .

е)  $V(\text{O}_2) = 2.75$  л.

ж)  $Q_{\text{обр}}(\text{смеси}) = 79.5$  кДж/моль.

з)  $Q_{\text{сгор}}(\text{смеси}) = 1116.5$  кДж/моль.

2. Содержание метана – от 50 до 83.3 мол. %.

**Система оценивания:**

1. а), б) – по 2 балла **20 баллов**  
в, г) – по 1 баллу, если есть хотя бы краткое объяснение,  
почему эти величины нельзя определить однозначно  
д) 3 балла  
е) 3 балла.  
ж) 5 баллов, из них 4 балла – за правильный расчёт теплот  
образования алканов индивидуальных или в общем виде,  
1 – за правильный ответ для смеси.  
з) 3 балла, из них 2 балла – за правильный расчёт теплот  
сгорания алканов индивидуальных или в общем виде,  
1 – за правильный ответ для смеси.
2. За каждую долю – по 2.5 балла **5 баллов**

**ИТОГО: 25 баллов**