

РАЗДЕЛ III. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор В.Н. Хвалюк)

1. Работа по заряджению проводящей сферы в вакууме равна $A_1 = \frac{q^2}{2r} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$. В среде с диэлектрической проницаемостью ϵ эта работа будет в ϵ раз меньше: $A_2 = \frac{q^2}{2\epsilon r} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$

(0.5 балла) Изменение энергии Гиббса при переходе иона из вакуума в раствор равно

$$\Delta G = A_2 - A_1 = \frac{q^2}{2\epsilon r} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} - \frac{q^2}{2r} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = -\frac{q^2}{2r} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right). \quad (1.5 \text{ балла})$$

Для иона с зарядом z величина q равна ez , поэтому окончательно получаем уравнение Борна: $\Delta G = -\frac{e^2 z^2}{2r} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right)$. (1 балл, всего 3 балла)

2. Для 1 моль ($6.02 \cdot 10^{23}$) ионов натрия Na^+ при КЧ = 6 ($z = 1$) получаем: $\Delta G = -6.02 \cdot 10^{23} \cdot \frac{(1 \cdot 1.60 \cdot 10^{-19})^2}{2 \cdot 194/2 \cdot 10^{-12}} \cdot \frac{1}{4 \cdot 3.14 \cdot 8.85 \cdot 10^{-12}} \cdot \left(1 - \frac{1}{78.54}\right) = -705 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (1.5 балла)

Относительная погрешность равна $\left| \frac{406 - 705}{406} \right| = 0.74$ или 74% (0.5 балла, всего 2 балла).

3. Для иона лития Li^+ $A_n = 0.9 \cdot 4 \cdot 21 = 75.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (0.5 балла).

4. Оценим диаметр молекулы воды исходя из ее плотности в жидком состоянии при 4°C , равной $1.0 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. 1 моль воды имеет массу 18 г, занимает объем 18 см^3 и содержит $6.02 \cdot 10^{23}$ молекул. Объем, приходящийся на 1 молекулу, равен $\frac{18}{6.02 \cdot 10^{23}} = 3.0 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$. Линейный размер (ребро куба), отвечающий такому объему равен $\sqrt[3]{3.0 \cdot 10^{-23}} = 3.11 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 311 \text{ пм}$. Его можно грубо принять за диаметр молекулы воды (при плотной упаковке), а радиус равен $311 / 2 = 155.5 \text{ пм}$ (3.0 балла).

5. Так как для иона Li^+ КЧ = 4, то радиус равен $136 / 2 \cdot 0.94 = 64 \text{ пм}$ (0.5 балла).

Радиус гидратного комплекса Li^+ с водой равен $64 + 311 = 375 \text{ пм}$ (0.5 балла). $\Delta G_{\text{г}}^{\text{II}}(\text{Li}^+) = -6.02 \cdot 10^{23} \cdot \frac{(1 \cdot 1.60 \cdot 10^{-19})^2}{2 \cdot 375 \cdot 10^{-12}} \cdot \frac{1}{4 \cdot 3.14 \cdot 8.85 \cdot 10^{-12}} \cdot \left(1 - \frac{1}{78.54}\right) = -182 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (1.5 балла, всего 2.5 балла)

6. Для иона натрия Na^+ $A_n = 0.9 \cdot 6 \cdot 21 = 113 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (0.5 балла). Радиус гидратного комплекса Na^+ с водой равен $194 / 2 + 311 = 408 \text{ пм}$ (0.5 балла). Экспериментальное значение энергии гидратации Na^+ равно $-406 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. $\Delta G_{\text{г}}^{\text{II}}(\text{Na}^+) = -6.02 \cdot 10^{23} \cdot \frac{(1 \cdot 1.60 \cdot 10^{-19})^2}{2 \cdot 408 \cdot 10^{-12}} \cdot \frac{1}{4 \cdot 3.14 \cdot 8.85 \cdot 10^{-12}} \cdot \left(1 - \frac{1}{78.54}\right) = -168 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (1.5 балла)

$$\Delta G_f^I(\text{Na}^+) = -406 - (-168) + 113 = -125 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1} \text{ (0.5 балла, всего 3 балла).}$$

7. Верным является ответ с).

$$\Delta G_f^I(\text{Li}^+) = -262 + (-182) - 75.6 = -519.6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1} \text{ (1 балл).}$$

Задача 2 (авторы Ю.С. Головкин, А.Я. Борщевский)

1. Из $\Delta p_x \cdot \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}$ и $p = mv$ имеем $m \cdot \Delta v_x \cdot \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}$ или $\Delta v_x \geq \frac{\hbar}{2m \cdot \Delta x}$. Очевидно, что Δv_x принимает минимальное значение при максимальной неопределенности координаты x . Для электрона в атоме водорода в качестве неопределенности координаты выступает амплитуда ее изменения – диаметр. Тогда

$$\Delta v_{\min} = \frac{1.05 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot 9.10 \cdot 10^{-31} \cdot 1.00 \cdot 10^{-10}} = 5.77 \cdot 10^5 \text{ м/с (1 балл).}$$

2. При ускорении электрическая работа переходит в кинетическую энергию частицы

$$U \cdot q = \frac{mv^2}{2}, \text{ откуда } v = \sqrt{\frac{2U \cdot q}{m}}. \text{ Импульс частицы при постоянном ускоряющем потен-}$$

$$\text{циале } p = mv = \sqrt{2U \cdot q \cdot m} = \sqrt{2 \cdot 10.0 \cdot 10^3 \cdot 1.60 \cdot 10^{-19} \cdot 500 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27}} = 5.15 \cdot 10^{-20} \text{ кг}\cdot\text{м}\cdot\text{с}^{-1}.$$

Длина трубы спектрометра задает неопределенность координаты иона при его движении после ускорения. Отсюда неопределенность импульса $\Delta p = \frac{\hbar}{2\Delta x} =$

$$= \frac{1.05 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot 1.00} = 5.25 \cdot 10^{-35} \text{ кг}\cdot\text{м}\cdot\text{с}^{-1}. \text{ Тогда } \frac{\Delta m}{m} = \frac{\Delta p}{p} = \frac{5.25 \cdot 10^{-35}}{5.15 \cdot 10^{-20}} = 1.02 \cdot 10^{-15}. \text{ Видно, что}$$

квантовая неопределенность весьма мала. При изменении ускоряющего напряжения в заданных пределах скорость иона может принимать значения от

$$v = \sqrt{\frac{2 \cdot 9.9 \cdot 10^3 \cdot 1.60 \cdot 10^{-19}}{500 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27}}} = 6.18 \cdot 10^4 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1} \text{ до } v = \sqrt{\frac{2 \cdot 10.1 \cdot 10^3 \cdot 1.60 \cdot 10^{-19}}{500 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27}}} = 6.24 \cdot 10^4 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}.$$

Неопределенность импульса составит $\Delta p = m\Delta v = 500 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27} \cdot (6.24 \cdot 10^4 - 6.18 \cdot 10^4) =$

$$= 5.0 \cdot 10^{-22} \text{ кг}\cdot\text{м}\cdot\text{с}^{-1}, \frac{\Delta m}{m} = \frac{\Delta p}{p} = \frac{5.0 \cdot 10^{-22}}{5.15 \cdot 10^{-20}} = 9.7 \cdot 10^{-3}. \text{ По сравнению с этим квантовая}$$

неопределенность пренебрежимо мала (4 балла).

3. При времени жизни состояния $1.0 \cdot 10^{-12}$ с неопределенность в энергии испускаемого кванта $\Delta E = \frac{\hbar}{t} = \frac{1.05 \cdot 10^{-34}}{1.0 \cdot 10^{-12}} = 1.05 \cdot 10^{-22} \text{ Дж.}$ Перевод полученной величины в волновое

$$\text{число дает } \frac{1}{\lambda} = \frac{\Delta E}{2\pi\hbar c} = \frac{1.05 \cdot 10^{-22}}{2\pi \cdot 1.05 \cdot 10^{-34} \cdot 3.00 \cdot 10^8} = 530 \text{ м}^{-1} \text{ или } 5.3 \text{ см}^{-1} \text{ (2 балла).}$$

4. Положения линий отдельных таутомеров в спектре отстоят на некоторую величину. По принципу неопределенности, если время жизни молекулы в одной из

форм составляет t , то ее энергетические уровни имеют ширину $\Delta E \geq \frac{\hbar}{t}$. Когда эта неопределенность в энергии (уширение) достигнет разности в энергии между сигналами таутомеров, сигналы в спектре сольются в один. Условием слияния будет $\Delta E = \frac{\hbar}{t} \geq 2\pi\hbar\Delta\nu$, где $\Delta\nu$ – разность частот, $t \leq \frac{1}{2\pi\Delta\nu} = \frac{1}{2\pi \cdot 100 \cdot 10^6 \cdot 10^{-6}} = 1.6 \cdot 10^{-3}$ с. При таком времени взаимопревращения таутомеров сигналы в спектре станут неразличимыми (3 балла).

5. С увеличением рабочей частоты прибора пропорционально увеличивается энергетический зазор между резонансными пиками. Соответственно, слияние сигналов может произойти при уменьшении времени жизни таутомера (ускорении процесса взаимопревращения форм). По аналогии с предыдущим пунктом оценим время жизни состояния $t \leq \frac{1}{2\pi\Delta\nu} = \frac{1}{2\pi \cdot 300 \cdot 10^6 \cdot 10^{-6}} = 5.3 \cdot 10^{-4}$ с. Скорость превращения

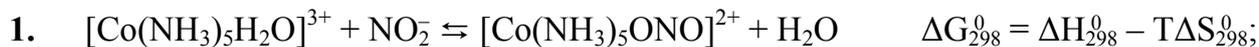
обратно пропорциональна времени жизни $k = \frac{const}{t}$. Из уравнения Аррениуса

$$\frac{k_2}{k_1} = \exp\left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right), \text{ тогда } E_a = \ln \frac{t_1}{t_2} \cdot \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} = \ln 3 \cdot \frac{8.314 \cdot 300 \cdot 315}{15} = 5.75 \cdot 10^4 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1} = 57.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1} \text{ (4 балла)}.$$

6. В условии приведены все величины, необходимые для оценки температуры Солнца с помощью указанного соотношения. После преобразования имеем:

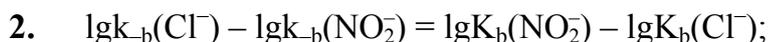
$$T = \frac{M}{2R} \cdot \left(\frac{\Delta\lambda \cdot c}{2\lambda}\right)^2 = \frac{0.023}{2 \cdot 8.314} \cdot \left(\frac{8.5 \cdot 10^{-12} \cdot 3.00 \cdot 10^8}{2.589 \cdot 10^{-9}}\right)^2 = 6.5 \cdot 10^3 \text{ К (1 балл)}.$$

Задача 3 (авторы Г.М. Розанцев, Е.Н. Швед)



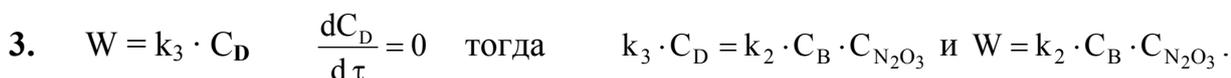
$$\Delta G_{298}^0 = -33900 - 298 \cdot 75.3 = -56339.4 \text{ (Дж/моль) (1 балл)}.$$

$$\Delta G_{298}^0 = -RT \ln K_b; \ln K_b = -\frac{-56339.4}{8.314 \cdot 298}; K_b = 7.51 \cdot 10^9 \text{ (л/моль)}. \text{ (1 балл, всего 2 балла)}$$



$$\lg 1.47 \cdot 10^{-6} - \lg k_{-b}(\text{NO}_2^-) = \lg 7.51 \cdot 10^9 - \lg 1.25; k_{-b}(\text{NO}_2^-) = 2.45 \cdot 10^{-16} \text{ с}^{-1} \text{ (1 балл)};$$

$$k_b = K_b \cdot k_{-b}; \quad k_b = 7.51 \cdot 10^9 \cdot 2.45 \cdot 10^{-16} = 1.84 \cdot 10^{-6} \text{ л/моль}\cdot\text{с (1 балл, всего 2 балла)}.$$



$$\frac{dC_B}{d\tau} = 0 \text{ тогда } k_1 \cdot C_A = k_{-1} \cdot C_B \cdot C_{H^+} + k_2 \cdot C_B \cdot C_{N_2O_3}; \quad C_B = \frac{k_1 \cdot C_A}{k_{-1} \cdot C_{H^+} + k_2 \cdot C_{N_2O_3}};$$

$$\text{и } W = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} \cdot C_{H^+} + k_2 \cdot C_{N_2O_3}} \cdot C_A \cdot C_{N_2O_3}.$$

$$K_C = \frac{C_{N_2O_3}}{C_{HNO_2}^2}, \text{ тогда } C_{N_2O_3} = K_C \cdot C_{HNO_2}^2 \text{ и } W = \frac{K_C \cdot k_1 \cdot k_2}{k_{-1} \cdot C_{H^+} + k_2 \cdot K_C \cdot C_{HNO_2}^2} \cdot C_A \cdot C_{HNO_2}^2.$$

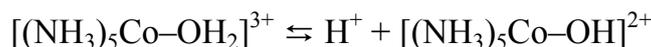
k_{-1} описывает очень быструю реакцию нейтрализации, поэтому $k_{-1} \cdot C_{H^+} \gg k_2 \cdot K_C \cdot C_{HNO_2}^2$. Тогда $W = K_C \cdot K_1 \cdot k_2 \cdot C_A \cdot C_{HNO_2}^2 \cdot C_{H^+}^{-1}$. С учетом равновесия $HNO_2 \rightleftharpoons H^+ + NO_2^-$ $W = K_C \cdot K_1 \cdot k_2 \cdot C_A \cdot [HNO_2]^2 \cdot [H^+]^{-1}$ или $W = k_b \cdot C_A \cdot [HNO_2]^2 \cdot [H^+]^{-1}$, что совпадает с уравнением, полученным Пирсоном и Басоло (всего 1.5 балла).

$$4. \quad 2HNO_2 \rightleftharpoons N_2O_3 + H_2O \quad K_C = \frac{[N_2O_3]}{[HNO_2]^2} \quad \Delta G_{298}^0 = 14.0 \text{ кДж/моль. } \Delta G_{298}^0 = -RT \ln K_C$$

$$14000 = -8.314 \cdot 298 \cdot \ln K_C \quad K_C = 3.51 \cdot 10^{-3} \text{ л/моль (1 балл). } k_b = k_2 \cdot K_C \cdot K_1; \text{ тогда}$$

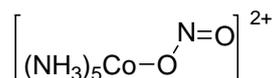
$$k_2 = \frac{k_b}{K_C \cdot K_1} = \frac{1.84 \cdot 10^{-6}}{3.51 \cdot 10^{-3} \cdot 2.51 \cdot 10^{-7}} = 2.09 \cdot 10^3 \text{ л/моль} \cdot \text{с (0.5 балла, всего 1.5 балла).}$$

5. **B** – $[(NH_3)_5Co-OH]^{2+}$, что следует из анализа реакции:



Аналогично находим для **D**: $[(NH_3)_5Co-OH]^{2+} + N_2O_3 \rightleftharpoons [(NH_3)_5Co-OH \cdot N_2O_3]^{2+}$.

И для **E**: $[(NH_3)_5Co-OH \cdot N_2O_3]^{2+} \rightarrow HNO_2 + [(NH_3)_5Co-NO_2]^{2+}$. Так как ^{18}O остается у связи Co-O, структурная формула (всего 2 балла):



$$6. \quad HNO_2 \rightleftharpoons H^+ + NO_2^- \quad K_a = \frac{[H^+][NO_2^-]}{[HNO_2]}; \quad [NO_2^-] = \frac{K_a [HNO_2]}{[H^+]}. C^0 = [HNO_2] + [NO_2^-].$$

$$\text{Тогда: } C^0 = [HNO_2] + \frac{K_a \cdot [HNO_2]}{[H^+]} = \frac{[HNO_2] \cdot ([H^+] + K_a)}{[H^+]}; \quad \alpha = \frac{[HNO_2]}{C^0} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} \text{ (1 балл)}$$

Концентрацию $[HNO_2] = \alpha \cdot C^0 = \frac{C^0 [H^+]}{[H^+] + K_a}$ подставим в кинетическое уравнение

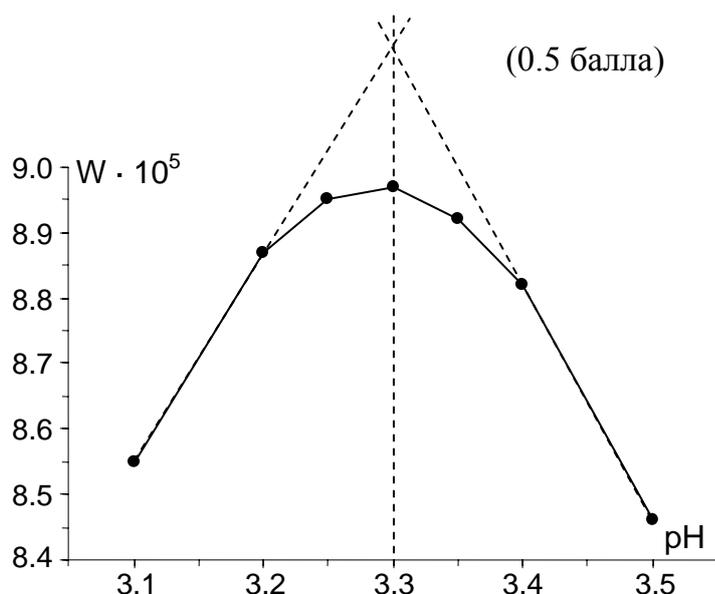
$$W = k_b C_A \cdot [HNO_2]^2 [H^+]^{-1} \text{ и получим } W = k_b C_A \cdot \frac{(C^0)^2 [H^+]}{([H^+] + K_a)^2} \text{ (0.5 балла, всего 1.5 балла)}$$

7. На пересечении пунктирных прямых W_{\max} при $pH \approx 3.30$ (0.5 балла).

Более точно можно найти, продифференцировав уравнение скорости по $d[H^+]$:

$$\frac{dW}{d[H^+]} = 0;$$

$$[H^+] = K_a = 5.13 \cdot 10^{-4} \text{ или } pH = 3.29.$$



$$\alpha_{\text{HNO}_2} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a}$$

$$\alpha_{\text{NO}_2^-} = \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a}$$

$$\alpha_{\text{HNO}_2} : \alpha_{\text{NO}_2^-} = [\text{H}^+] : K_a = 1 : 1$$

(1 балл, всего 2 балла)

8. Переход **E** → **M** можно представить через стадию образования интермедиата **N**:



В **E** кратность связи Co–O равна 1, а кратность связей азота равна 3. В **N** кратность связи Co–O понижается на 0.5, а кратность связей азота увеличивается на 0.5. Поэтому структуры **N** и **M** можно представить (по 0.5 балла за **N** и **M**; всего 1.5 балла):



9. $E_a = \frac{RT_1T_2}{\Delta T} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}; \quad E_a = \frac{8.314 \cdot 298 \cdot 308}{10} \cdot \ln \frac{5.87 \cdot 10^{-5}}{1.70 \cdot 10^{-5}} = 94564 \text{ Дж/моль.}$

$E_a = 94.6 \text{ кДж/моль}$ (всего 1 балл).