

**Физическая химия****Задача 1 (автор В.В.Еремин)**

1. Контейнер содержал 1 моль, то есть  $6 \cdot 10^{23}$  молекул. Выбирая для каждой молекулы подходящую половину контейнера, демон получил информацию  $6 \cdot 10^{23}$  бит. Изменение энтропии газа составило:

$$\Delta S = R \ln(1,2) - R \ln(22,4) = -R \ln 2 = -5,8 \text{ Дж/К}$$

Решая уравнение

$$-5,8 + a \cdot (6 \cdot 10^{23}) = 0,$$

$$\text{находим } a = 9,7 \cdot 10^{-24} \text{ Дж/(К·бит)}.$$

(На самом деле,  $a = k \ln 2$ , где  $k$  – постоянная Больцмана.)

2. Вероятность нахождения И.В. в лифте при его свободном движении по дому:

$$p = 2 / 20000 = 10^{-4}.$$

Утверждение, что он находится именно в лифте, а ни в каком другом месте, содержит

$$I = -\log_2 10^{-4} = 3,3 \cdot 4 = 13 \text{ бит},$$

что соответствует уменьшению энтропии

$$\Delta S = -13 \cdot (9,7 \cdot 10^{-24}) = -1,3 \cdot 10^{-22} \text{ Дж/К}.$$

3. Любому азотистому основанию на одном конце цепи должно соответствовать одно из 4 оснований на другом конце. Вероятность этого события для одной молекулы равна  $1/4$ . Следовательно, информация при замыкании молекулы ДНК в цикл увеличивается на

$$\Delta I = -\log_2 1/4 = 2 \text{ бита}.$$

4. В одном моле содержится  $0,15 \cdot (6 \cdot 10^{23}) = 9 \cdot 10^{22}$  циклических молекул ДНК, каждая из которых дала информацию 2 бита.

$$\Delta I = 2 \cdot (9 \cdot 10^{22}) = 1,8 \cdot 10^{23} \text{ бит}.$$

$$\Delta S = -a \Delta I = -(9,7 \cdot 10^{-24}) \cdot (1,8 \cdot 10^{23}) = -1,7 \text{ Дж/К}.$$

5. Примером демона Максвелла может служить холодильник, который передает тепло от холодного тела к горячему. Правда, он делает это не самопроизвольно, а пользуясь энергией из электрической сети.

**Ответы**

1.  $\Delta I = 6 \cdot 10^{23}$  бит.  $\Delta S = -5,8$  Дж/К.  $a = 9,7 \cdot 10^{-24}$  Дж/(К·бит).

2.  $\Delta I = 13$  бит,  $\Delta S = -1,3 \cdot 10^{-22}$  Дж/К.

3.  $p = 1/4$ ,  $\Delta I = 2$  бита.

4.  $\Delta S = -1,7$  Дж/К.

**Задача 2 (автор В.А.Реутов)**

1. Количество ацетона в исходном растворе:  $v_0 = 1,74/58 = 0,03$  моль. Тогда концентрация исходного раствора:  $C_0 = 0,03$  моль/л

Из материального баланса количество вещества ацетона в исходном растворе равно сумме количества вещества ацетона в конечном толуольном и водном растворах:  $v_0 = v_T + v_B \Rightarrow C_0 \cdot V_0 = C_T \cdot V_T + C_B \cdot V_B$  (индекс “Т” соответствует толуольному раствору, индекс “В” – водному).

Так как по условию задачи  $V_0 = V_T = V_B = 300$  мл, то:

$$C_0 = C_T + C_B$$

Тогда,  $C_T = 0,01$  моль/л (толуольный раствор – верхний слой),

$$C_B = C_0 - C_T = 0,03 - 0,01 = 0,02 \text{ моль/л}$$

$$\alpha = C_B/C_T = 0,02 / 0,01 = 2$$

Степень извлечения  $r$  – это отношение количества экстрагируемого вещества, перешедшего в экстракт, к количеству этого вещества в начальном растворе:  $r = v_B/v_0$

Для описанной экстракции:

$$r = (0,02 \cdot 300) / (0,03 \cdot 300) = 2/3 = 0,67 \text{ или } 66,7\%$$

Для большей наглядности дальнейших расчетов выведем общую формулу для степени извлечения:

$$r = \frac{v_B}{v_0} = \frac{v_B}{v_B + v_T} = \frac{C_B \cdot V_B}{C_B \cdot V_B + C_T \cdot V_T}$$

$$\text{Подставив } C_B = \alpha \cdot C_T, \text{ получаем: } r = \frac{\alpha \cdot C_T \cdot V_B}{\alpha \cdot C_T \cdot V_B + C_T \cdot V_T} = \frac{\alpha \cdot V_B}{\alpha \cdot V_B + V_T}$$

Разделив числитель и знаменатель на  $V_B$ , получаем:

$$r = \frac{\alpha}{\alpha + \frac{V_T}{V_B}}$$

Кстати расчет степени извлечения для описанной в задаче однократной экстракции по данной формуле дает тот же результат (66.7%), который был уже получен ранее.

2. Расчет напрямую степени извлечения для многократной экстракции более трудоемок. Обычно в таких расчетах (вернее при выводе формул) используют величину  $(1 - r)$ , описывающую отношение количества вещества, оставшегося в рафинате после экстракции к количеству вещества в растворе, подвергавшемуся экстракционной обработке.

Несложные преобразования приводят к формуле:  $1 - r = \frac{1}{1 + \alpha \cdot \frac{V_B}{V_T}}$  или в более общей

формуле:  $1 - r = \frac{1}{1 + \alpha \cdot \frac{V_{\text{экстракта}}}{V_{\text{рафината}}}}$

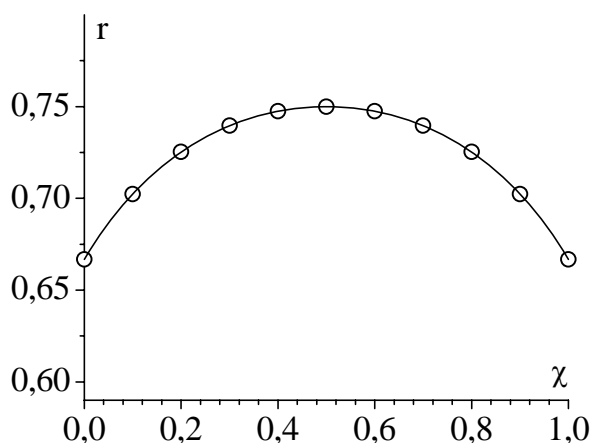
Для последовательной экстракции двумя порциями экстрагента объемами  $V_1$  и  $V_2$ :  $1 - r =$

$$\frac{1}{\left(1 + \alpha \cdot \frac{V_1}{V_{\text{раф}}}\right)} \cdot \frac{1}{\left(1 + \alpha \cdot \frac{V_2}{V_{\text{раф}}}\right)}$$

Нахождение соотношения, в котором необходимо делить объем экстрагента на порции) для максимальной степени извлечения – это задача на нахождение максимума функции  $r$  от  $V_1$  (или соответственно минимума функции  $1 - r$  от этого же аргумента).

Нахождение максимума (минимума) функции возможно двумя способами. Первый способ – алгебраический. По этому способу первая производная функции по определяющему параметру приравнивается нулю, вычисленные значения параметра соответствуют экстремуму (минимуму или максимуму функции). Для решения задачи о двухкратной последовательной экстракции в общем виде может быть введена дополнительная величина:  $\chi$  – доля экстрагента от общего его объема, идущая на первую экстракцию:  $\chi = V_1/V_{\text{общий}}$ . После алгебраических преобразований и дифференцирования получаем:  $\chi = 1/2$  (0,5, 50 %). Таким образом, максимальная степень извлечения наблюдается в том случае если экстрагент делится на две порции равного объема.

Второй способ решения задачи – графический: для нескольких объемов  $V_1$  (или соответственно нескольких значений  $\chi$ ) рассчитываются концентрации вещества в рафинате (или значения функции  $r$ ). По графику находят максимум степени извлечения (минимум концентрации ацетона в рафинате). Недостаток второго метода – неточность (но право на существование он имеет). Общий вид графика приведен на рисунке:



В точке, соответствующей максимуму функции,  $r = 0,75$  ( $1 - r = 0,25$ )

Тогда, концентрация ацетона в рафинате при его максимальном извлечении:

$$C' = \frac{1}{4} \cdot C_0 = 0,25 \cdot 0,03 = 0,0075 \text{ моль/л}$$

3. Общее правило: для достижения максимальной степени извлечения экстрагент необходимо разделить на порции равных объемов (вне зависимости от числа порций). Например, три порции по  $\frac{1}{3}$ , четыре порции по  $\frac{1}{4}$ , и т.д.

4. При последовательной трехкратной экстракции порциями по 100 мл степень извлечения:  $r = 1 -$

$$\frac{1}{\left(1 + \alpha \cdot \frac{V_1}{V_{\text{раф}}}\right)^3} = 1 - \frac{1}{\left(1 + 2 \cdot \frac{100}{300}\right)^3} = 0,784$$

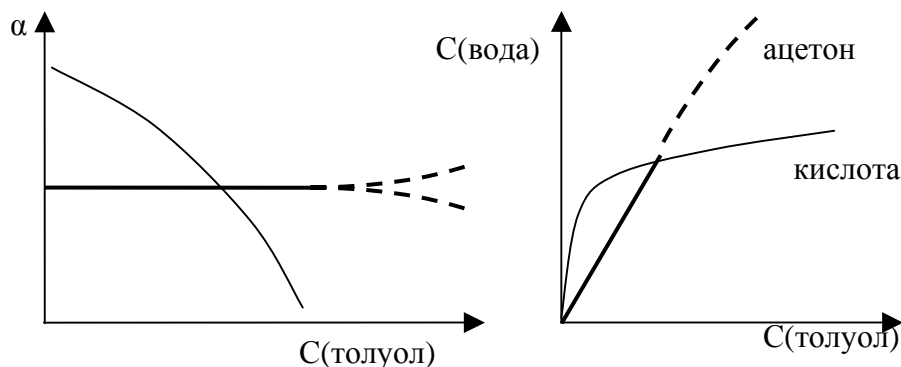
Тогда, учитывая, что суммарный объем экстрагента равен объему рафината, концентрации ацетона в полученном рафинате и экстракте равны:

$$C_{\text{Т}} = C_{\text{раф}} = (1 - 0,784) \cdot 0,03 = 0,00648 = 6,48 \text{ ммоль/л}$$

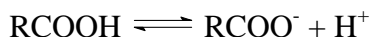
$$C_{\text{в}} = C_{\text{экстр}} = 0,784 \cdot 0,03 = 0,02352 = 23,52 \text{ ммоль/л}$$

5. Объяснение отклонений от постоянного значения  $\alpha$  может быть несколько. Наиболее простое и очевидное: константы любых равновесных процессов количественно определяются через активности частиц  $a_i$ , однако для простоты они обычно записываются через концентрации частиц  $C_i$ . Коэффициент активности  $\gamma_i$ , связывающий  $a_i$  с  $C_i$  при изменении концентрации вещества в растворе изменяется неодинаково для растворов в различных растворителях, поэтому отношение  $\gamma_i$  для двух растворов не является постоянным, что и приводит к отклонению от линейности графических зависимостей.

Коэффициент распределения ацетона слабо зависит от концентрации его в растворе, поэтому при низких концентрациях его можно считать постоянным (и равным 2). При увеличении концентрации должно измениться значение  $\alpha$ . Данных условия задачи недостаточно для определения направления изменения  $\alpha$ , поэтому любой из графиков, приведенных на рисунке можно считать правильным (на кривых представлены только качественные зависимости):



6. Для изомасляной кислоты в водном растворе наблюдается диссоциация:

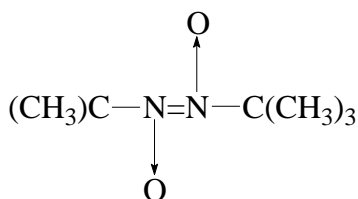


При малых концентрациях кислоты, когда равновесие смещено вправо, коэффициент распределения имеет существенно большее значение, чем при больших концентрациях, когда степень диссоциации кислоты мала. Это связано с различием в распределении разных форм существования вещества между полярным протонным растворителем (вода) и малополярным апротонным растворителем (толуол).

7. Коэффициент распределения для бензойной кислоты существенно (практически в 10 раз) ниже  $\alpha$  изомасляной кислоты. Это – явное проявление эмпирического правила “подобное в подобном”. Бензойная кислота, имеющая в своем составе объемный малополярный фрагмент (ароматический цикл) имеет большее сродство к ароматическому растворителю толуолу.

### Задача 3 (автор И.А.Леенсон)

1.



Связи N→O – донорно-акцепторные.

2.  $K = [\text{M}]_{\text{равн}}^2 / [\text{Д}]_{\text{равн}}$ . В этом выражении должны быть равновесные концентрации мономера и димера.

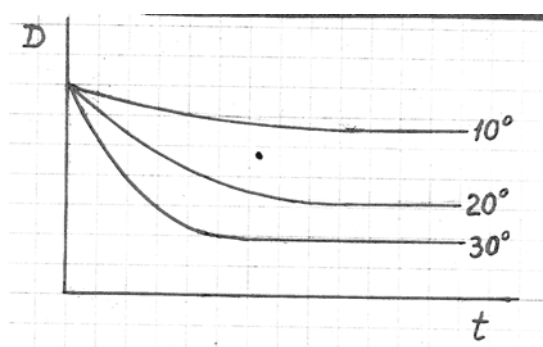
3. При равновесии концентрация димера связана с начальной и равновесной концентрациями мономера уравнением материального баланса:  $[\text{Д}]_{\text{равн}} = ([\text{M}]_0 - [\text{M}]_{\text{равн}}) / 2$ . Подставляя это выражение в уравнение для константы равновесия:  $K = [\text{M}]_{\text{равн}}^2 / [\text{Д}]_{\text{равн}} = 2[\text{M}]_{\text{равн}}^2 / ([\text{M}]_0 - [\text{M}]_{\text{равн}})$  и решая это квадратное уравнение относительно  $[\text{M}]_{\text{равн}}$ , получаем:  $[\text{M}]_{\text{равн}} = (-K + \sqrt{K^2 + 8K[\text{M}]_0}) / 4$ .

Для  $[\text{M}]_0 = 5,00 \cdot 10^{-3}$  моль/л и  $K = 2,5$  моль/л получаем из этого уравнения  $[\text{M}]_{\text{равн}} = 4,98 \cdot 10^{-3}$  моль/л, что почти не отличается от значения  $[\text{M}]_0$ . При этом  $[\text{Д}]_{\text{равн}} = ([\text{M}]_0 - [\text{M}]_{\text{равн}}) / 2 = (5,00 \cdot 10^{-3} - 4,98 \cdot 10^{-3}) / 2 = 10^{-5}$  моль/л. Степень диссоциации димера  $\alpha = [\text{Д}]_{\text{продисс}} / [\text{Д}]_0 = 0,5[\text{M}]_{\text{равн}} / [\text{Д}]_0 = [\text{M}]_{\text{равн}} / 2[\text{Д}]_0 = [\text{M}]_{\text{равн}} / [\text{M}]_0 = 4,98 \cdot 10^{-3} / 5 \cdot 10^{-3} = 0,996$  или 99,6%.

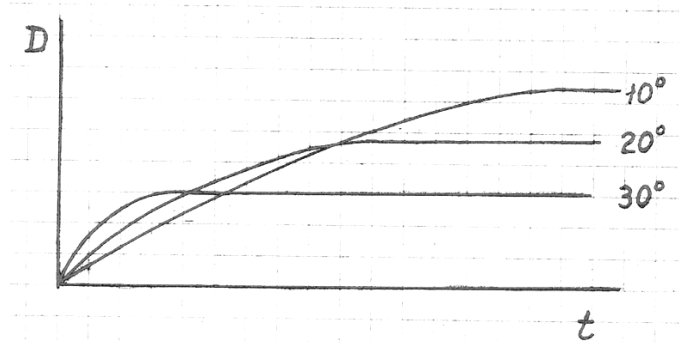
4. При повышении температуры равновесие всегда смещается в сторону диссоциации (поэтому, например, горячая уксусная кислота диссоциирует сильнее, чем холодная, равновесие  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$  при нагревании смещается в сторону  $\text{NO}_2$  и т.д.). Из п.3 видно, что в сильно разбавленных растворах равновесие практически полностью смещено в сторону мономера (отсюда, кстати, следует, что  $\epsilon_{\text{Д}} \gg \epsilon_{\text{М}}$ ). Поэтому смещение равновесия при повышении температуры в сторону мономера практически не изменит его оптическое поглощение. В то же

время небольшая концентрация димера при таком смещении равновесия резко уменьшится. (Это можно пояснить на таком примере: если концентрация мономера увеличится при нагревании с  $4,98 \cdot 10^{-3}$  моль/л, допустим, до  $4,99 \cdot 10^{-3}$  моль/л, то это почти не изменит его концентрацию. Концентрация же димера уменьшится с  $10^{-5}$  моль/л до  $(5,00 \cdot 10^{-3} - 4,99 \cdot 10^{-3})/2 = 5 \cdot 10^{-6}$  моль/л, то есть вдвое.)

5. При разбавлении равновесие всегда смещается в сторону диссоциации (например, степень диссоциации уксусной кислоты при разбавлении раствора увеличивается). Следовательно, после резкого разбавления концентрация димера (и его оптическое поглощение) будут постепенно уменьшаться, релаксируя к новому положению равновесия. Скорость приближения к новому равновесию выше при более высокой температуре, а новая равновесная концентрация димера с повышением температуры будет меньше, как это видно на рисунке.



6. При охлаждении равновесие будет смещаться в сторону димера. При этом, как и прежде, скорость приближения к новому равновесию выше при более высокой температуре, а новая равновесная концентрация димера с повышением температуры будет меньше – как это примерно показано на рисунке.



7. Диссоциация требует затраты энергии на разрыв химической связи, поэтому этот процесс всегда эндотермический и  $\Delta H > 0$ . Свяжем равновесную концентрацию димера с температурой через константу равновесия:  $K = \frac{[M]_{\text{равн}}^2}{[D]_{\text{равн}}} \approx \frac{[M]_0^2}{[D]_{\text{равн}}} = K_0 e^{-\Delta H/RT}$ , откуда  $[D]_{\text{равн}} =$

$$([M]_0^2/K) e^{-\Delta H/RT} = \text{const} \cdot e^{-\Delta H/RT}, \text{ или } \ln[D]_{\text{равн}} = \text{const}' - \Delta H/RT. \text{ Заменяя, как указано в}$$

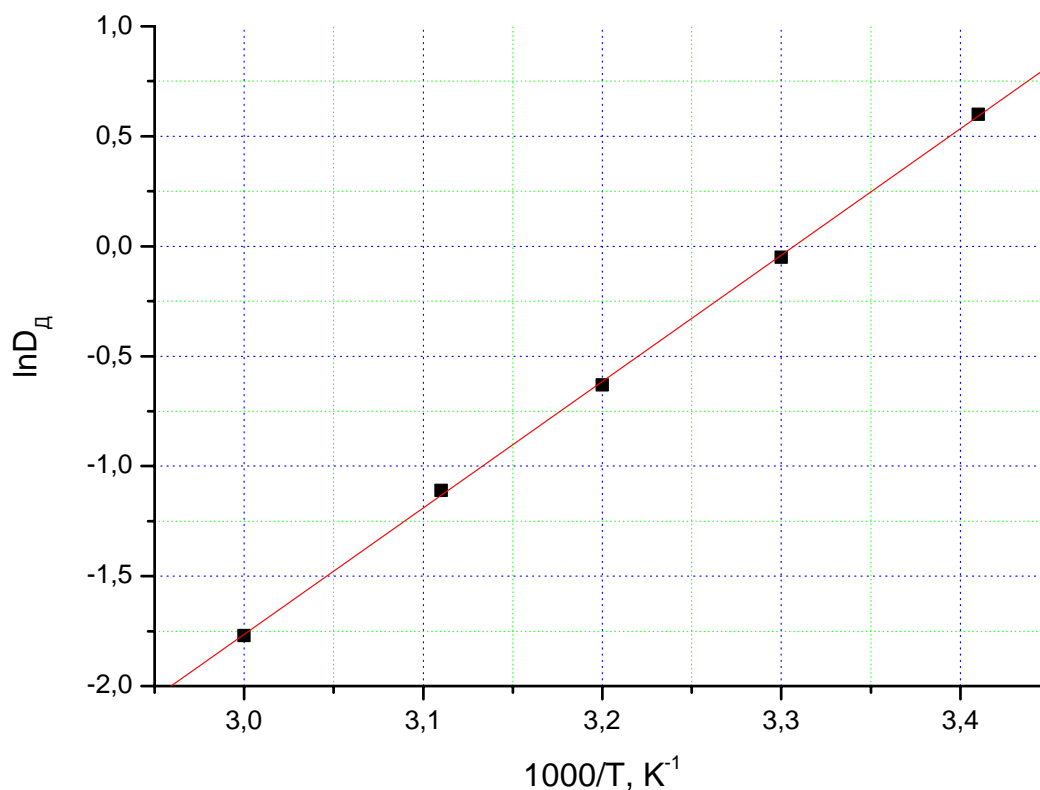
условии, величину  $[D]_{\text{равн}}$  на пропорциональную ей величину  $D_{\text{д}}$ , получаем:  $\ln D_{\text{д}} = \text{const}' - (\Delta H/R) \cdot (1/T)$ . Таким образом, график в координатах  $\ln D_{\text{д}}, 1/T$  (удобнее откладывать на оси абсцисс значения  $1000/T$ ) должен быть линейным, а из его наклона (он равен  $\Delta H/R$ ) получаем значение  $\Delta H$ .

Данные для построения графика приведены в таблице:

$t/^\circ\text{C}$	20,0	30,0	39,0	48,0	60,0
$T/\text{K}$	293,2	303,2	312,2	321,2	333,2
$1000/T$	3,41	3,30	3,20	3,11	3,00
$D_{\text{д}}$	1,83	0,95	0,53	0,33	0,17
$\ln D_{\text{д}}$	0,60	-0,05	-0,63	-1,11	-1,77

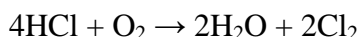
Реальный график (в уменьшенном масштабе), построенный на листе обычной школьной тетради (с подчистками и исправлениями) приведен на рисунке. Обратите внимание на: 1) выбор масштаба (график должен занимать по возможности всю выбранную площадь); 2) простой способ определения наклона (по точкам, которые удобно отсчитывать по осям координат, – они находятся на пересечении линии графика и вершин типографских «квадратиков», при этом для увеличения точности точки пересечения следует выбирать по возможности дальше друг от друга); 3) соблюдение (и проверка) размерностей; 4) точность представления конечного результата (она не должна заметно превышать точность исходных данных).

Ответ:  $\Delta H = +47,1$  кДж/моль.



#### Задача 4. (автор С.А. Серяков )

1. В качестве исходных веществ выступают  $\text{HCl}$  и  $\text{O}_2$ , в качестве продуктов –  $\text{Cl}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ :



2. Т.к. неизвестные вещества – бинарные, то **A** может быть только оксидом двухвалентного металла, а **B** и **C** – соответственно хлоридами двух- и одновалентного металла (в соответствии с приведенными уравнениями реакций). Тогда молярная масса неизвестного металла:  $M = M(\text{Cl}) \cdot \omega(\text{M}) / (100\% - \omega(\text{M})) = 35,45 \cdot 64,19\% / (100\% - 64,19\%) = 63,54$ , значит, неизвестный металл – медь. **A** = CuO, **B** = CuCl<sub>2</sub>, **C** = CuCl.

3. Суммарная энтальпия реакции складывается из удвоенных (1) и (2), сложенных с третьей:  $\Delta_r H_{\text{tot}} = 2 \cdot (-112,27 \text{ кДж} + 148,28 \text{ кДж}) - 192,97 \text{ кДж} = -120,95 \text{ кДж}$ .

4. В промышленности для получения хлора прибегают к электролизу водного раствора хлорида натрия с диафрагмой:  $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow + \text{Cl}_2\uparrow$ .

В лаборатории действуют соляной кислотой на разные окислители:

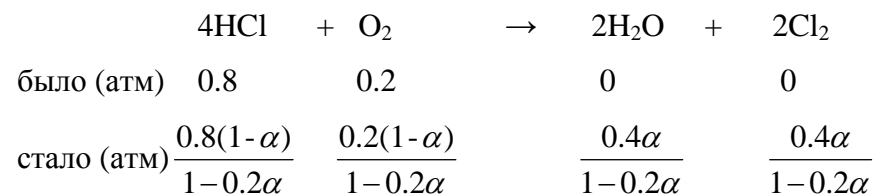


5. В условии сказано о достижении равновесия, поэтому константа

$$K_p = \frac{p(\text{Cl}_2)^2 \cdot p(\text{H}_2\text{O})^2}{p(\text{HCl})^4 \cdot p(\text{O}_2)}$$

может быть рассчитана из состава конечной газовой смеси.  $p$  –

давление соответствующего компонента смеси:



$$K_p = \frac{\alpha^4 \cdot 0.4^4}{(1-\alpha)^5 \cdot 0.8^4 \cdot 0.2} = \frac{3.2 \cdot \alpha^4 (1-0.2\alpha)}{(1-\alpha)^5} = 9.6 \cdot 2^4 (1-0.1333) \approx 133.1$$

6. Преобразуя уравнение к виду:

$$\Delta_r S = R \cdot \ln(K_p) + \frac{\Delta_r H}{T}, \text{ получим:}$$

$$\Delta_r S = 8,314 \cdot \ln(133,1) - \frac{120950}{(625 + 273,15)} = 40,66 - 134,66 = -94,0.$$

Ответ: -94,0 Дж/моль·К.