

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Образование и разложение озона

Озон O_3 – весьма ядовитый газ. Его предельно допустимая концентрация в воздухе составляет 125 ppb (частей на миллиард).

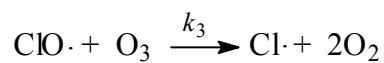
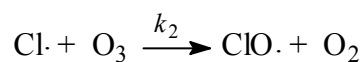
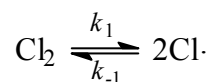
Вопросы.

1. Рассчитайте предельно допустимую молярную концентрацию (в моль/л) озона в воздухе при комнатной температуре ($25^\circ C$) и атмосферном давлении (101,3 кПа).
2. В мегаполисах, загрязнённых выхлопными газами, содержащими NO, озон образуется на ярком солнечном свете. Напишите уравнения элементарных реакций, приводящих к образованию озона на свету.

Озон O_3 – неустойчивое соединение. В стратосфере он распадается под действием ультрафиолетового излучения. Распад ускоряется в присутствии монооксида азота NO. Ученые, открывшие механизмы образования и разложения озона в атмосфере, были удостоены Нобелевской премии по химии 1995 г.

3. Предложите механизм разложения озона под действием ультрафиолетового излучения, в котором NO играет роль катализатора.

Термический распад озона ускоряется в присутствии различных веществ, например хлора. Механизм реакции имеет вид:

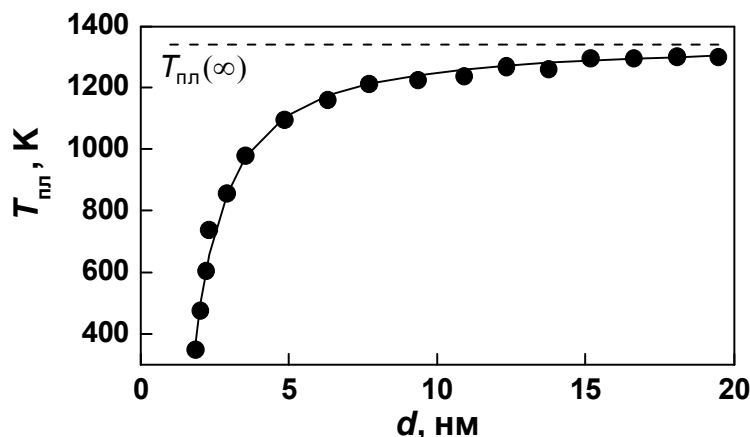


4. Считая, что скорость образования каждого из интермедиатов – $Cl\cdot$ и $ClO\cdot$ – равна скорости их расходования, выведите выражение для скорости разложения озона и определите: а) общий порядок реакции, б) порядок реакции по озону.
5. В одном опыте исходное давление озона было равно 10,0 Торр (мм рт. ст.), хлора – 1,0 Торр. Через 10 минут после начала реакции общее давление стало равно 13,5 Торр. Температура реакционной смеси постоянна.
 - а) Чему будет равно общее давление через 20 мин после начала реакции?
 - б) Чему будет равно общее давление через 10 мин после начала реакции, если исходное давление хлора равно 4,0 Торр, а все остальные условия – такие же, как и в первом опыте?

Задача 2

Размерный эффект в нанохимии

Многие физические и химические свойства наночастиц зависят от их размера – в этом состоит так называемый «размерный эффект». Одно из таких свойств – температура плавления. На рисунке приведена зависимость температуры плавления сферических наночастиц золота от их диаметра. Точками обозначены экспериментальные данные, сплошная кривая рассчитана по теоретическому уравнению.



Вопросы.

1. Какое из приведенных ниже уравнений лучше всего описывает эту кривую? (r – радиус наночастицы, $T_{\text{пл}}(\infty)$ – температура плавления объемной фазы, C – положительная константа, $C \neq 1$). Объясните ваш выбор.

а) $T_{\text{пл}}(r) = T_{\text{пл}}(\infty) \left(1 - \frac{C}{r}\right)$

б) $T_{\text{пл}}(r) = T_{\text{пл}}(\infty) \left(1 + \frac{C}{r}\right)$

в) $T_{\text{пл}}(r) = T_{\text{пл}}(\infty)(1 + Cr)$

г) $T_{\text{пл}}(r) = T_{\text{пл}}(\infty)(C - e^{-r})$

2. Измерили температуры плавления наночастиц с разными радиусами и получили следующие значения:

Радиус r , нм	$T_{\text{пл}}$, К
2,5	1080
5,0	1210

Рассчитайте температуру плавления обычного золота, $T_{\text{пл}}(\infty)$.

3. Отличие свойства нанофазы от свойства объемной фазы считается существенным, если оно составляет более 1%. При каком радиусе частиц золота их температура плав-

ления отличается от $T_{\text{пл}}$ объёмной фазы на 1%? Сколько атомов золота содержит такая наночастица?

4. Размерный эффект можно обосновать с помощью классической термодинамики. При температуре плавления молярные энергии Гиббса твёрдой и жидкой фазы равны:

$$G_{\text{ТВ}}(T_{\text{пл}}) = G_{\text{Ж}}(T_{\text{пл}}).$$

У сферических частиц радиуса r молярная энергия Гиббса больше, чем у объёмной фазы, благодаря избыточному поверхностному давлению:

$$G_{\text{ТВ}}(r) = G_{\text{ТВ}}(\infty) + p_{\text{изб}}V_{\text{м}} = G_{\text{ТВ}}(\infty) + \frac{2\sigma V_{\text{м}}}{r},$$

где σ – поверхностное натяжение на границе «твёрдая фаза – жидкость», $V_{\text{м}}$ – молярный объём твёрдого вещества. Используя эти соотношения, выведите зависимость температуры плавления наночастиц от их радиуса и рассчитайте поверхностное натяжение на границе «Au_{ТВ} – Au_Ж».

Необходимая информация:

Плотность золота: $\rho(\text{Au}) = 19,3 \text{ г/см}^3$.

Энтальпия плавления золота: $\Delta H_{\text{пл}}(\text{Au}) = 12,55 \text{ кДж/моль}$.

Объём шара радиуса r : $V = \frac{4}{3}\pi r^3$.

Зависимость энергии Гиббса от температуры: $G = H - TS$

(H – энтальпия, S – энтропия. Считаем, что они не зависят от температуры)

Задача 3

Фазовые состояния воды

На рисунке изображена фазовая диаграмма воды, описывающая равновесные состояния воды при различных температурах и давлениях. Масштаб по оси ординат – логарифмический.

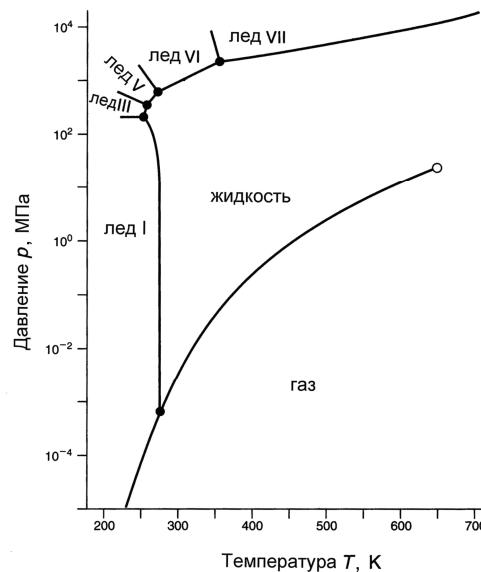


Рис. 1 Фазовая диаграмма воды в логарифмическом масштабе давлений

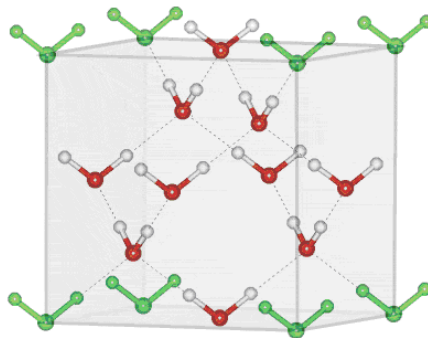
Используя диаграмму состояния, ответьте на следующие вопросы.

1. Как влияет увеличение давления на температуру кипения воды, температуру плавления обычного льда I, температуру плавления льда VII? Объясните ответ с помощью принципа Ле Шателье.
2. Опишите, что будет происходить с водяным паром, если увеличивать давление от 10 Па до 10 ГПа при температуре: а) 230 К, б) 400 К, в) 700 К.
3. Кривая плавления обычного льда описывается уравнением:

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

которое справедливо вплоть до давления 200 МПа. Рассчитайте минимальную температуру, при которой жидкая вода всё ещё представляет собой устойчивую фазу.

Кубический лёд Ic – метастабильная форма воды. Он образуется в результате конденсации водяного пара при низкой температуре. Элементарная ячейка имеет кубическую гранецентрированную структуру: молекулы воды находятся во всех вершинах куба, в серединах всех граней, и ещё 4 молекулы занимают тетраэдрические пустоты внутри ячейки:



Длина ребра ячейки – 0,636 нм.

4. Сколько молекул приходится на одну элементарную ячейку льда Ic? Рассчитайте плотность кубического льда. Будет ли он тонуть в воде или плавать на её поверхности?

В 2008 году космический зонд «Феникс» обнаружил воду на поверхности Марса:



Ночью на поверхности Марса температура составляет $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, днём поверхность может прогреваться до $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Атмосферное давление составляет 400 Па.

5. В каких равновесных агрегатных состояниях находится вода на Марсе днём и ночью?
6. Сравните две фотографии, сделанные с разницей в 4 дня, и объясните наблюдаемые отличия.