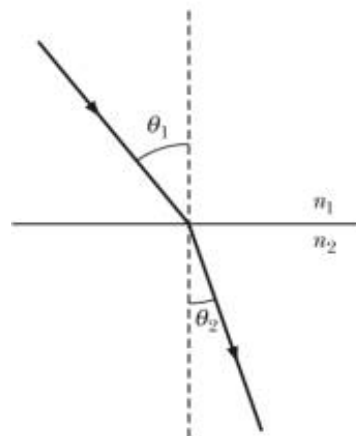


## Физическая химия

### Задача 1

#### Показатель преломления в органической химии

Для качественной идентификации и определения степени чистоты веществ уже более века широко используется показатель преломления  $n$ , который характеризует изменение угла наклона луча света к границе раздела фаз при прохождении через неё согласно закону:  $n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$ , где  $n_1$  и  $n_2$  –



показатели преломления сред 1 и 2, а  $\theta_1$  и  $\theta_2$  – углы падения и преломления (см. рисунок). Все показатели преломления измеряются при температуре 20 °С, атмосферном давлении и длине волны света 589 нм. Показатель преломления воздуха практически равен 1.

1. Чему равен показатель преломления воды, если луч из атмосферы, падающий под углом 60.0 °, преломляется в воде под углом 40.5 °?

Для измерения показателя преломления используют рефрактометры. Принцип работы наиболее распространённого типа таких приборов состоит в том, что луч света проходит через изучаемую жидкость или твёрдое вещество и попадает на границу раздела с воздухом. Изменяя угол падения, определяют минимальное его значение, при котором луч не может пройти через границу раздела фаз.

2. Чему равен показатель преломления *n*-пентана (плотность 0.626 г·см<sup>-3</sup>), если это минимальное значение для него составляет 47.5 °?

Значение показателя преломления можно приближённо оценить, используя так называемую молярную рефракцию,  $R = \frac{M}{\rho} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ , где  $M$  – молярная масса вещества,  $\rho$  – его плотность.

3. Чему равен показатель преломления этанола, если его молярная рефракция составляет 12.92 см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>? Плотность этанола равна 0.789 г·см<sup>-3</sup>.

Оказывается, что молярная рефракция любого соединения приблизительно равна сумме атомных рефракций всех входящих в неё атомов. Для атома каждого элемента атомная рефракция имеет определённое значение.

1. Чему равен показатель преломления глицерина (плотность  $1.261 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ )?

Представление о молярных рефракциях иногда применялось для установления элементного состава органических веществ.

5. При сжигании ациклического соединения **X** с показателем преломления 1.393 и плотностью  $0.919 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$  образуются только вода и углекислый газ. Раствор, полученный при длительном кипячении **X** с водой в закрытом сосуде, содержит помимо воды в заметном количестве только одно вещество. Молярная масса **X** составляет  $192 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Установите брутто-формулу и структурную формулу вещества **X**.

## Задача 2

### **Загадочное вещество**

Для получения вещества **X** можно использовать следующий метод. 30 %-ный водный раствор гидроксида калия с добавлением карбоната калия подвергают электролизу в ячейке со стальным катодом и никелевым анодом при  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ . Газы и пары, выделяющиеся в анодном и катодном пространстве, пропускают через холодильник. Полученный конденсат поступает в следующую электролитическую ячейку, которая устроена точно таким же образом и соединена со следующим холодильником. Конденсат из этого холодильника поступает в следующую ячейку, и так далее. Общее количество ячеек составляет 13. На выходе из последнего холодильника содержание вещества **X** в конденсате составляет 60–70 % по массе. Если к 1.000 г этого конденсата добавить небольшое количество твёрдого фторида калия и подвергнуть исчерпывающему электролизу, то выделится 1.750 л (н. у.) газа.

1. Напишите формулу вещества **X**.

2. Запишите уравнения процессов, протекающих на электродах.

3. Определите точное содержание **X** в конденсате. Какие частицы и в каком количестве присутствуют в нём?
4. Можно ли повысить содержание **X** в конденсате до 95 %, увеличив число электролитических ячеек?
5. Важным процессом, уменьшающим выход вещества **X**, является его реакция с выделяющимся при электролизе водородом. Запишите уравнение этой реакции.

### Задача 3

#### **Синтетические металлы и полупроводники**

Во второй половине XX века было обнаружено, что полимерные соединения с сопряженными связями могут обладать электропроводящими свойствами, в некоторых случаях близкими к металлам. В 2000 году Нобелевская премия по химии была присуждена за открытие и развитие электропроводящих полимеров. Сегодня они нашли широкое применение в микроэлектронике как полимерные транзисторы, светодиоды (OLED) и т. д.

Одним из первых синтезированных электропроводящих полимеров стал полисульфонитрид  $(SN)_n$ . Он обладает собственной металлической проводимостью (удельное сопротивление при 298 К  $\rho_{298} = 3.33 \cdot 10^{-4}$  Ом·см) и переходит в сверхпроводящее состояние при низких температурах.

1. Вычислите, при какой температуре полисульфонитрид переходит в сверхпроводящее состояние. Удельное сопротивление ( $\rho$ ) полимера линейно зависит от температуры и выражается формулой  $\rho = \rho_0[1 + \alpha(T - T_0)]$ , где  $\alpha$  – температурный коэффициент сопротивления ( $K^{-1}$ ). Удельное сопротивление при 398 К составляет  $4.45 \cdot 10^{-4}$  Ом·см.

2. Изобразите три резонансные структуры полисульфонитрида.

Самым простым полимером с сопряженными связями является полиацетилен  $(CH)_n$ . В обычном состоянии он не является полупроводником, однако при определенных условиях (удлинение цепи, допирование галогенами,

радиационная обработка) у полиацетилена наблюдаются проводящие свойства.

Для полиацетилена зависимость удельной проводимости от температуры выражается экспоненциальным законом Аррениуса:  $\sigma(T) = \sigma_0 \cdot \exp(-E_A/RT)$ .

Имеются данные при двух температурах:

$T, \text{ К}$	293	693
$\sigma, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ см}^{-1}$	$2.38 \cdot 10^{-6}$	$7.15 \cdot 10^{-4}$

**3.** Рассчитайте энергию активации проводимости и минимальное число атомов углерода ( $N$ ), при котором полиацетилен проявляет полупроводниковые свойства. Для расчета используйте модель одномерного ящика с электронами,

согласно которой энергия электрона на  $n$ -ом уровне равна  $E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$ , где  $h$  –

постоянная Планка,  $m$  – масса электрона,  $L$  – длина ящика, равная сумме длин связей. Среднюю длину связи углерод – углерод примите равной  $l = 0.142$  нм.

Величина энергии активации проводимости соответствует энергии перехода с высшего заполненного уровня  $n = N/2$  на низший свободный уровень  $n = (N/2) + 1$ .

**4.** Оцените, сколько  $\pi$ -электронов содержится в 1 г такого полиацетилена. Число делокализованных электронов в полиацетилене равно числу атомов углерода.

При допировании полиацетилена иодом по реакции  $(\text{CH})_n + 3\text{I}_2 = (\text{CH})_n^{2+} + 2\text{I}_3^-$  происходит увеличение удельной проводимости до  $7.49 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ см}^{-1}$ .

**5.** Какую длину будет иметь медная проволока радиусом 0.5 мм с удельным сопротивлением  $1.75 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{ см}$ , имеющая такое же сопротивление, как допированный полиацетилен длиной 10 нм?

Справочные величины: постоянная Планка  $h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{ с}$ , постоянная Авогадро  $N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ , газовая постоянная  $R = 8.314 \text{ Дж/моль/К}$ , масса электрона  $m = 9.11 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$ .

Удельное сопротивление проводника длиной  $l$  и площадью поперечного

сечения  $S$ :  $\rho = \frac{R \cdot S}{l}$ , где  $R$  – сопротивление.

## Задача 4

### Средние величины

Природный газ, состоящий из четырёх низших алканов, имеет плотность 0.940 г/л при нормальном атмосферном давлении и температуре 25 °С.

1. Какие из перечисленных ниже величин можно определить для этого газа однозначно? Рассчитайте эти величины.

- а) Средняя молярная масса;
- б) плотность при нормальных условиях;
- в) плотность сжиженного газа;
- г) мольные доли алканов;
- д) массовая доля углерода в смеси;
- е) объём кислорода, необходимый для полного сжигания 1 л смеси;
- ж) теплота образования 1 моль смеси из графита и водорода;
- з) теплота сгорания 1 моль смеси.

Объясните кратко, почему нельзя найти остальные величины.

2. Определите минимально возможное и максимально возможное содержание метана в данном природном газе (в мольных %).

**Справочные данные**, которые могут понадобиться.

Теплота испарения графита:  $Q_{\text{исп}} = -705$  кДж/моль.

Средние энергии связей:  $E(\text{H-H}) = 436$  кДж/моль,  $E(\text{C-C}) = 334$  кДж/моль,  $E(\text{C-H}) = 412$  кДж/моль.

Теплоты образования:  $Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) = 394$  кДж/моль,  $Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) = 242$  кДж/моль.