

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**Задача 1****Демон Максвелла**

«Замуровали, демоны!!!»

Иоанн Васильевич, 16 век



«Демоном Максвелла» называют любое устройство, которое «нарушает» второй закон термодинамики и приводит к уменьшению энтропии любой термодинамической системы. Уменьшение энтропии компенсируется тем, что благодаря демонам увеличивается информация о системе.

Самый первый «демон» был придуман для разделения молекул идеального газа на холодные (медленные) и горячие (быстрые). Представьте контейнер с газом, который разделен на две равные части перегородкой с дверцей. Демон открывает дверцу для горячих молекул и закрывает перед холодными. В результате в одной половине сосуда собираются только горячие молекулы, а в другой – холодные. Решение о том, горячая молекула или холодная, дает демону информацию 1 бит. Изменение информации ΔI связано с изменением энтропии ΔS универсальным для всех систем соотношением:

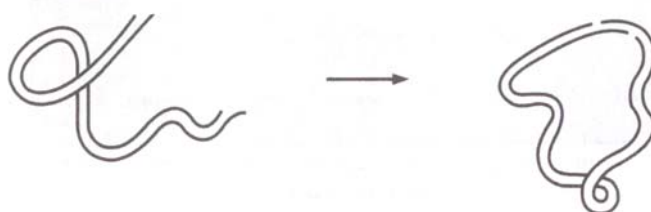
$$\Delta S + a\Delta I = 0,$$

где коэффициент a зависит от выбора единиц энтропии.

1. Контейнер объемом 22,4 л содержал азот при нормальных условиях. В результате работы демона все молекулы собрались в правой половине контейнера. Насколько уменьшилась энтропия газа (в Дж/К) и какую информацию получил демон? Определите коэффициент пропорциональности a .

2. Другой демон запер Иоанна Васильевича в лифте объемом 2 м³. Перед этим И.В. мог свободно передвигаться по всему дому объемом 20000 м³. Насколько уменьшилась энтропия И.В. и насколько увеличилась информация демона о нахождении И.В., если считать, что все объемы в доме равновероятны? И.В. можно рассматривать как одну гигантскую молекулу.

Третий демон любит замыкать молекулы ДНК в кольца. Некоторые молекулы ДНК на концах двойной спирали содержат одноцепочечные фрагменты, которые могут сцепляться друг с другом, если соответствующие основания комплементарны:



3. Пусть одноцепочечные концы содержат по одному нуклеотиду. Какова вероятность того, что основания на противоположных концах комплементарны друг другу? На сколько битов увеличивается информация при сцеплении каждой молекулы ДНК?

4. В некоторой ДНК 15% молекул – циклические. Насколько уменьшается энтропия при циклизации ДНК (в расчете на 1 моль)?

5. Приведите хотя бы один пример демона Максвелла в окружающей нас жизни.

Необходимые данные.

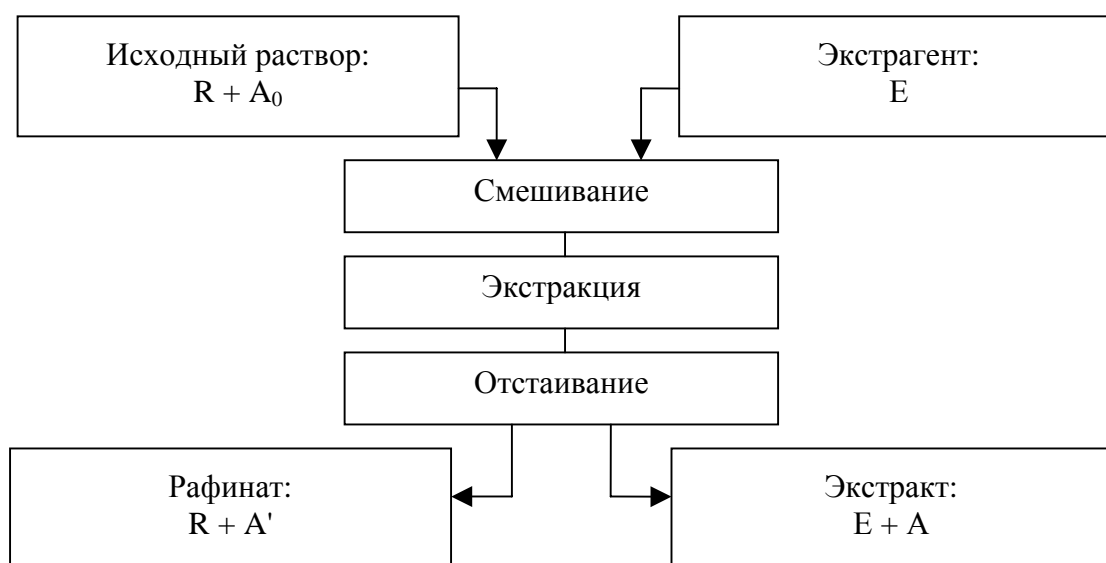
Энтропия идеального газа: $S(V) = nR \ln(V) + \text{const}$, где n – количество вещества, V – объем.

Информация I (в битах) связана с вероятностью p соотношением: $I = -\log_2 p$.

$$\log_2 10 = 3,3$$

Задача 2

Жидкостная экстракция широко используется в лабораторной практике и в химической промышленности для выделения и очистки соединений. Сущность проведения экстракции целевого компонента А из его раствора в растворителе R чистым экстрагентом E может быть представлена схемой:



В том случае, когда процесс экстракции ведется в течение промежутка времени, достаточного для достижения состояния равновесия, концентрации экстрагируемого компонента в экстракте и рафинате – связанные величины. Их отношение – коэффициент распределения $\alpha = C(A)/C(A')$ зависит от многих факторов. При постоянной температуре и при относительно небольших концентрациях А коэффициент α можно считать постоянным.

Приготовили 1 л раствора 1,74 г ацетона в толуоле. Пробу полученного раствора объемом 300 мл встряхивали (перемешивали) длительное время с 300 мл воды. После прекращения встряхивания и полного расслаивания концентрация ацетона в верхнем слое составила 0,01 моль/л.

1. Рассчитайте коэффициент распределения ацетона в условиях проведения эксперимента, считая воду и толуол взаимно нерастворимыми жидкостями и пренебрегая изменением объемов растворов при изменении концентрации растворенного вещества. Определите степень извлечения ацетона из толуола водой при такой однократной экстракции.
2. В каком соотношении необходимо разделить 300 мл экстрагента (воды) при проведении двухкратной последовательной экстракции ацетона из 300 мл его раствора в толуоле, чтобы степень извлечения была максимальной? Ответ подтвердите расчетами. Вычислите концентрацию ацетона в полученном рафинате и наблюдаемую степень извлечения.
3. Экстраполируйте данные на многократную последовательную экстракцию и запишите общее правило, в каком соотношении необходимо проводить деление объема экстрагента на отдельные пробы для достижения максимальной степени извлечения.
4. Рассчитайте степень извлечения, концентрацию ацетона в рафинате и концентрацию ацетона в объединенном экстракте (растворе полученном смешиванием экстрактов на последовательных стадиях экстракции) при трехкратной последовательной экстракции 300 мл толуольного раствора водой общим объемом 300 мл.
5. Как отмечалось выше, коэффициент распределения α можно считать постоянным при низких концентрациях распределяемого вещества. Дайте объяснение, почему в области высоких концентраций α не является постоянным. Попробуйте графически изобразить зависимость α описанного процесса экстракции от равновесной концентрации ацетона в толуоле и зависимость равновесной концентрации ацетона в водном растворе от его равновесной концентрации в толуоле.
6. Коэффициент распределения изомаляной кислоты в среде вода – толуол при аналогичных концентрациях имеет близкое значение к α для ацетона. Однако графики зависимости α и равновесной концентрации кислоты в водном растворе от равновесной концентрации кислоты в толуоле принципиально отличаются от графиков аналогичных зависимостей для ацетона. Изобразите эти графики и дайте объяснение наблюдаемых отличий.
7. Как Вы думаете, коэффициент распределения для бензойной кислоты будет больше или меньше α для изомаляной кислоты? Ответ обоснуйте.

Задача 3

"Если нагревать сложное тело., то только некоторая доля вещества разлагается, другая же часть остается неизменною... Каждой определенной температуре отвечает свое отношение между разложенным и нетронутым веществом... Это неполное разложение под влиянием температуры называется диссоциацией".

Д.И.Менделеев. Основы химии

2-Метил-2-нитрозопропан $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{N}=\text{O}$ (М) в растворе CCl_4 существует в равновесии со своим димером (Д), который имеет строение азодиоксисоединения.

Задание 1. Нарисуйте структурную формулу димера. Какие связи образуются между атомами азота и кислорода в процессе димеризации?

При 20°C константа равновесия процесса $\text{Д} \rightleftharpoons 2\text{М}$ $K = 2,5$ моль/л.

Задание 2. Запишите выражение для константы равновесия через концентрации мономера и димера. Какие концентрации должны фигурировать в этом выражении?

Задание 3. Рассчитайте равновесные концентрации мономера и димера, а также степень диссоциации димера (в процентах) в случае $[\text{М}]_0 = 5,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л ($[\text{М}]_0$ означает концентрацию, определенную по навеске вещества). Степень диссоциации – это отношение количества продиссоциировавшего димера к его начальному его количеству.

В спектре поглощения разбавленного раствора регистрируются две полосы поглощения: димера при $\lambda = 294$ нм и мономера при $\lambda = 680$ нм. При 20°C полоса димера примерно вдвое интенсивнее полосы мономера; при нагревании же раствора до 40°C интенсивность полосы димера снижается втрое, тогда как полоса мономера практически не изменяется.

Задание 4. В какую сторону будет смещаться равновесие $\text{Д} \rightleftharpoons 2\text{М}$ при повышении температуры? Объясните наблюдаемые изменения в спектрах при нагревании раствора. Указание: интенсивность полосы (оптическое поглощение D) связана с концентрацией вещества (c) соотношением $D = \varepsilon cl$, где ε (молярный коэффициент поглощения) – константа, зависящая от природы поглощающих молекул и не зависящая от их концентрации, c – молярная концентрация вещества, l – длина оптического пути (чаще всего $l = 1$ см).

Для изучения кинетики указанной реакции методом концентрационного скачка 0,1 мл равновесной смеси при данной температуре быстро добавляют при перемешивании в кювету с 3 мл CCl_4 при той же температуре и регистрируют изменение оптического поглощения раствора ($D_{\text{д}}$) в максимуме полосы поглощения димера.

Задание 5. В какую сторону сдвигается равновесие $\text{Д} \rightleftharpoons 2\text{М}$ при разбавлении раствора? Нарисуйте (качественно) на одном графике три кинетические кривые изменения оптического поглощения димера ($D_{\text{д}}$) со временем при температурах опыта 10, 20 и 30°C .

Для изучения кинетики той же реакции методом температурного скачка равновесную смесь нагревают на водяной бане до практически полной диссоциации димера (это происходит примерно при $70 - 75^\circ\text{C}$), а затем быстро охлаждают до заданной температуры.

Задание 6. В какую сторону сдвигается равновесие $\text{Д} \rightleftharpoons 2\text{М}$ при охлаждении раствора? Нарисуйте (качественно) на одном графике три кинетические кривые изменения оптического поглощения димера ($D_{\text{д}}$) со временем при температурах опыта (после охлаждения смеси) 10, 20 и 30°C .

Для определения энтальпии процесса диссоциации $D \rightarrow 2M$ измеряли оптическое поглощение димера (после наступления равновесия) при разных температурах. Для $[M]_0 = 0,005$ моль/л были получены следующие результаты:

$t, ^\circ\text{C}$	20,0	30,0	39,0	48,0	60,0
D_d	1,83	0,95	0,53	0,33	0,17

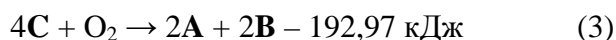
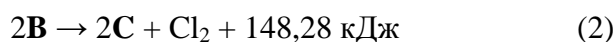
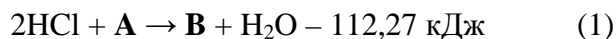
Константа равновесия связана с энтальпией процесса диссоциации ΔH уравнением

$K = K_0 e^{-\Delta H/RT}$, где K_0 – константа, не зависящая от температуры, $R = 8,31$ Дж/(моль К) – газовая постоянная, T – абсолютная температура. Это же уравнение можно записать в виде $\ln K = \ln K_0 - \Delta H/RT$.

Задание 7. Свяжите равновесную концентрацию димера в условиях опыта с температурой, затем замените в полученном выражении равновесную концентрацию димера на пропорциональную ей величину оптического поглощения димера D_d и рассчитайте графическим методом по приведенным экспериментальным данным значение ΔH для реакции диссоциации (построив линейный график в нужных координатах); укажите также знак величины ΔH . Является ли реакция диссоциации димера экзо- или эндотермической?

Задача 4

Некоторый каталитический процесс при 625°C может быть описан тремя уравнениями реакций (с коэффициентами):



A, B, C – бинарные вещества, **C** содержит 64,19 масс. % металла.

1. Напишите полное уравнение реакции, катализируемой соединениями металла.
2. Определите состав соединений **A – C**. Ответ подтвердите расчетом.
3. Выразите $\Delta_r H$ катализируемой реакции (п 1) через теплоты отдельных стадий.
4. Какие способы получения целевого продукта катализируемой реакции используются в промышленном масштабе и в лаборатории (приведите по одному примеру).
5. Стехиометрическую смесь исходных веществ для проведения реакции ввели в реактор при $p = 1$ атм и $T = 625^\circ\text{C}$, выход продукта составил $2/3$. Найдите константу равновесия (K_p) катализируемой реакции в условиях эксперимента.
6. Рассчитайте величину $\Delta_r S$ рассматриваемой реакции, протекающей в газовой фазе при $p = 1$ атм. и 625°C . Для расчета используйте величину $\Delta_r H$, рассчитанную Вами в п 3, K_p из п 5 и уравнение:

$$-RT \cdot \ln(K_p) = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S.$$