

Универсиада «Ломоносов» – «Химия»
Решения и критерии оценивания заданий отборочного тура

1. К 1 л воды, имеющей температуру 20°C, добавили 0.5 л воды с температурой 70°C. После установления равновесия в сосуд положили кусок льда массой 100 г с температурой 0°C и опять дождались равновесия. Рассчитайте общее изменение энтропии системы. Теплоемкость и плотность жидкой воды равны 4.184 Дж·г⁻¹·К⁻¹ и 1.0 г/мл соответственно и не зависят от температуры, тепловой эффект плавления льда $\Delta H_{пл} = 333.34$ Дж·г⁻¹.

(10 баллов)

Решение. 1) Составим уравнение теплового баланса и найдем температуру после добавления порции воды:

$$1000 \cdot 4.184 \cdot (T_x - 293) = 500 \cdot 4.184 \cdot (343 - T_x)$$

$$T_x = 309.67 \text{ К.}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 1000 + 500 = 1500 \text{ г}$$

2) Теперь рассчитаем конечную температуру, установившуюся после того, как растает лед:

$$1500 \cdot 4.184 \cdot (T_y - 293) = 333.34 \cdot 100 + 100 \cdot 4.184 \cdot (T_y - 273)$$

$$T_y = 302.40 \text{ К.}$$

$$\Delta S = 1000 \cdot 4.184 \cdot \ln(302.4 / 293) + 500 \cdot 4.184 \cdot \ln(302.4 / 343) + \\ + 100 \cdot 333.34 / 273 + 100 \cdot 4.184 \cdot \ln(302.4 / 273)$$

$$\Delta S = 33.44 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$$

1) – 5 баллов, 2) – 5 баллов

Ответ: 33.44 Дж · К⁻¹.

2. U-образную трубку, разделенную пополам полунепроницаемой мембраной, заполнили с одной стороны 1 л водного раствора, содержащего 19 мг неизвестного моносахарида. Другую часть трубки заполнили таким же объемом чистой воды. После установления равновесия уровень жидкости в одном из отсеков оказался на 40 мм выше уровня в другом. Определите молярную массу моносахарида, сделайте предположение о его формуле. В каком отсеке уровень жидкости оказался выше? Какова движущая сила перемещения жидкости из одного отсека в другой? Примите плотность раствора равной 1.0 г/мл, ускорение свободного падения $g = 9.8$ м/с², температура 25°C. **(15 баллов)**

Решение. В состоянии равновесия осмотическое давление уравновешивается давлением столба жидкости:

$$cRT = \rho gh. \text{ (2 балла)}$$

Из данного равенства определим величину молярной массы моносахарида:

$$M = \frac{mRT}{\rho ghV} = \frac{19 \cdot 10^{-6} \text{ кг} \cdot 8.314 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 298 \text{ К}}{1000 \text{ кг} / \text{м}^3 \cdot 9.8 \text{ м} / \text{с}^2 \cdot 0.04 \text{ м} \cdot 10^{-3} \text{ м}^3} = 0.120 \frac{\text{Дж} \cdot \text{с}^2}{\text{моль} \cdot \text{м}^2} = 120 \text{ г} / \text{моль}.$$

Общая формула моносахарида $\text{C}_4(\text{H}_2\text{O})_4$

8 баллов за расчет молярной массы, 2 балла за формулу моносахарида

Уровень жидкости оказался выше в отсеке с раствором (**1 балл**). Движущая сила перемещения растворителя (воды) из отсека с чистой водой в отсек с раствором – разность химических потенциалов чистой воды и воды в растворе. Химический потенциал воды в растворе меньше, чем химический потенциал чистой воды. (**2 балла**).

Ответ: 120 г/моль, $\text{C}_4(\text{H}_2\text{O})_4$.

3. На рис. 1 схематически изображена фазовая диаграмма системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2$.

1) Определите составы соединений **A**, **B** и **C**.

2) Используя правило фаз Гиббса, укажите, какие фазы находятся в равновесии в системе, и рассчитайте число степеней свободы в состояниях, соответствующих фигуративным точкам 1, 2, 3 на диаграмме.

3) Можно ли из расплава состава 70 мол.% Na_2O получить при охлаждении до 1000°C только соединение **A**? Если нельзя, то каков будет фазовый состав полученной смеси?

4) Определите, какое из соединений, присутствующих на данной фазовой диаграмме, имеет структуру, приведенную на рис. 2. Укажите координационное число и координационный полиэдр катионов и анионов в данной структуре (катионы изображены в виде шаров белого цвета, анионы – черного), а также число формульных единиц. **15 баллов**

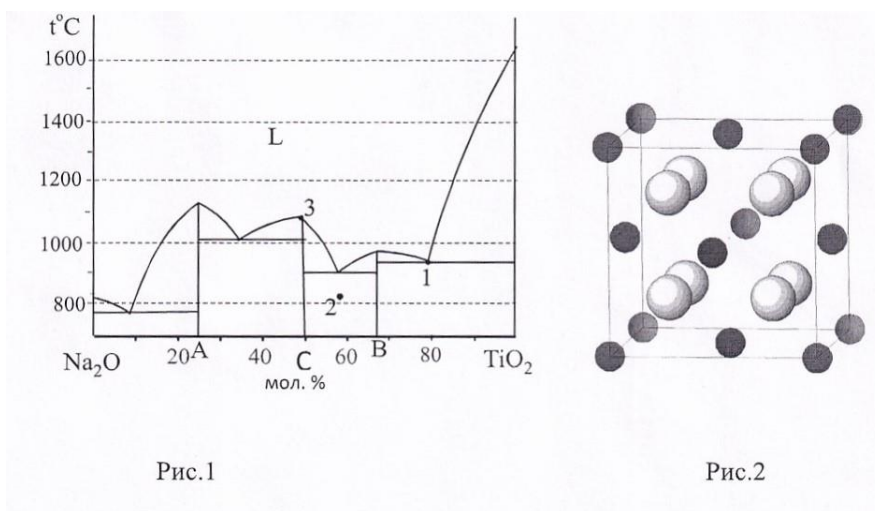


Рис.1

Рис.2

Решение. 1) Составы:

A – 25 мольн.% TiO_2 и 75 мольн.% Na_2O – Na_6TiO_5 ;

B – 67 мольн.% TiO_2 и 33 мольн.% Na_2O – $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$;

C – 50 мольн.% TiO_2 и 50 мольн.% Na_2O – Na_2TiO_3 . (по 1 баллу за каждое вещество)

2) Точка 1: $\text{TiO}_2(\text{кр}) + \text{B}(\text{кр}) + \text{L}(\text{ж})$. $C = K + 2 - \Phi - \alpha = 2 + 2 - 3 - 1 = 0$.

Точка 2: $\text{C}(\text{кр}) + \text{B}(\text{кр})$. $C = K + 2 - \Phi - \alpha = 2 + 2 - 2 - 1 = 1$.

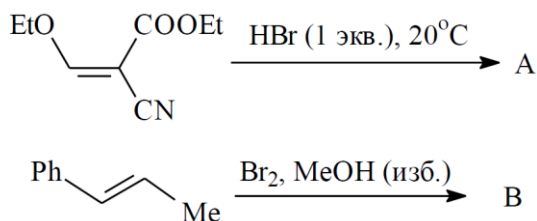
Точка 3: $\text{C}(\text{кр}) + \text{L}(\text{ж})$. Состав жидкой фазы такой же, как и твердой.

$C = K + 2 - \Phi - \alpha = 2 + 2 - 2 - 2 = 0$. (по 2 балла за каждую точку)

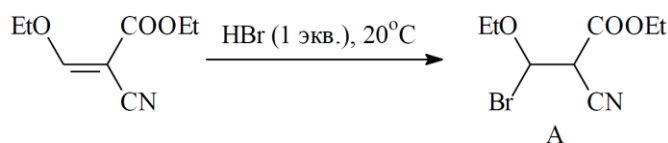
3) Чистое соединение **A** получить нельзя, т.к. при этих условиях будет получена смесь кристаллических **A** и **C**. (1 балл)

4) Число катионов, приходящееся на одну элементарную ячейку: $8 \cdot 1 = 8$. Число анионов, приходящееся на одну элементарную ячейку: $8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4$. Соотношение катионов и анионов в соединении: $8 : 4 = 2 : 1$ – это Na_2O . Координационное окружение катиона – тетраэдр, к.ч. = 4. Координационное окружение аниона – куб, к.ч. = 8. Число формульных единиц – 4. (5 баллов)

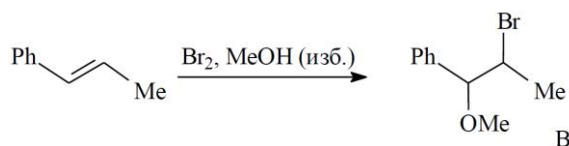
4. Какое строение имеют соединения **A** и **B**, являющиеся основными продуктами следующих превращений? (10 баллов)



Решение.



(5 баллов)



(5 баллов)

5. Среди изотопов калия есть долгоживущий радионуклид ^{40}K (масса атома 39.96399 а.е.м.), массовая доля которого в природной смеси изотопов составляет 0.012%, период полураспада $1.28 \cdot 10^9$ лет. При распаде ядер ^{40}K с вероятностью 89.3% испускаются β -частицы, нейтрино (вероятность 10.7%) и γ -кванты (вероятность 10.7%). Калий является биогенным элементом и входит в состав продуктов питания. В частности, его массовая доля в картофеле в среднем составляет 0.57%. Рассчитайте число γ -квантов, испускаемых упаковкой картофеля (3 кг) в течение суток. (10 баллов)

Решение. Скорость распада (число распадов за секунду):

$$A = \lambda N = (\ln 2 / t_{1/2}) \cdot N, \text{ (2 балла)}$$

где N – число ядер радионуклида в данный момент времени. Радиоактивный распад описывается кинетикой реакций первого порядка, константа радиоактивного распада λ является индивидуальным параметром конкретного радионуклида.

$$\lambda(^{40}\text{K}) = \ln 2 / (365 \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60 \cdot 1.28 \cdot 10^9) = 1.717 \cdot 10^{-17} \text{ (с}^{-1}\text{)}. \text{ (3 балла)}$$

В 3 кг = 3000 г картофеля содержится калия

$$m(\text{K}) = 3000 \cdot 0.0057 = 17.1 \text{ (г)},$$

$$m(^{40}\text{K}) = 17.1 \cdot 0.00012 = 2.052 \cdot 10^{-3} \text{ (г)};$$

$$N(^{40}\text{K}) = (2.052 \cdot 10^{-3} / 39.96399) \cdot N_A = 3.09104 \cdot 10^{19};$$

$$A = \lambda N = 530.728 \text{ (расп./с)}. \text{ (3 балла)}$$

Число γ -квантов за сутки составит

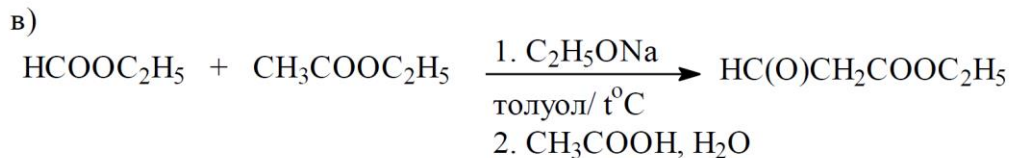
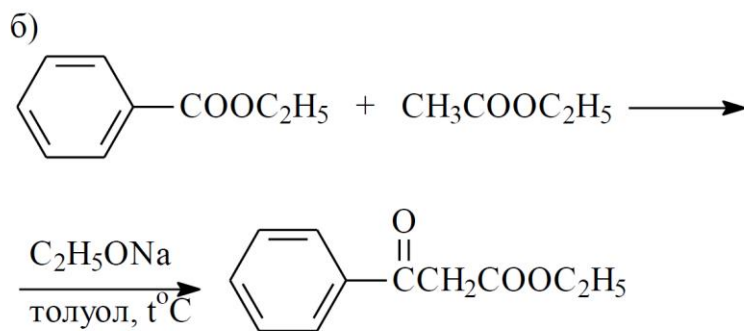
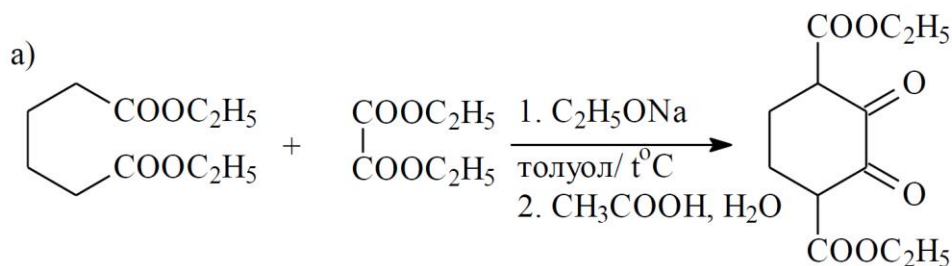
$$F_\gamma = 530.728 \cdot 0.107 \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60 = 4.906 \cdot 10^6 \text{ (}\gamma\text{-квант/сут.)} \text{ (2 балла)}$$

Ответ: $4.906 \cdot 10^6$ γ -квантов в сутки.

6. Каким будет результат сложноэфирной конденсации в присутствии этилата натрия для следующих реагентов:

- а) диэтилового эфира адипиновой кислоты с диэтилоксалатом (циклический вариант),
 б) этилацетата с этилбензоатом, в) этилацетата с этилформиатом. **(10 баллов)**

Решение.



а) 3 балла, б) 3 балла, в) 4 балла

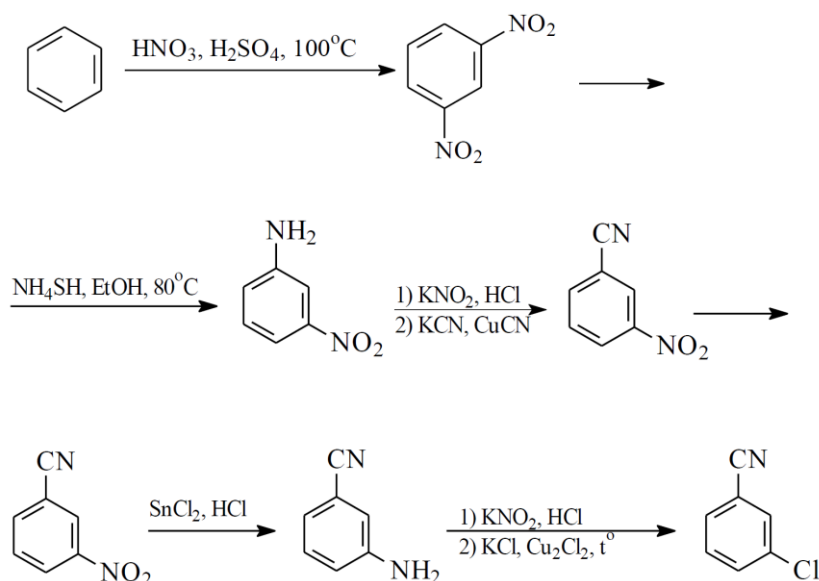
7. Из бензола и неорганических реагентов получите

- а) 3-хлорбензонитрил;
 б) 3-фторфенол.

(15 баллов)

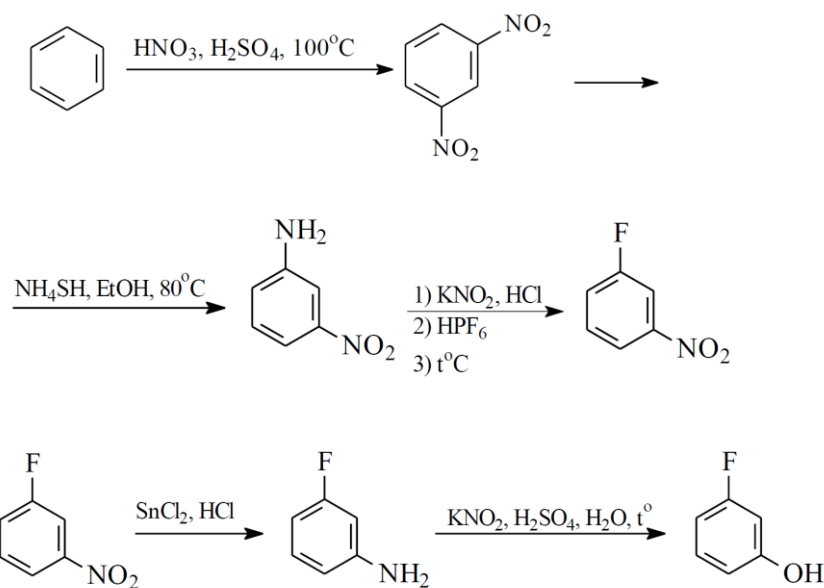
Решение.

a)



(7 баллов)

б)



(8 баллов)

8. 1) Напишите полную электронную конфигурацию иона Co^{2+} .

2) Изобразите распределение электронов по d -орбиталям центрального иона в $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$ с позиций теории кристаллического поля.

3) Рассчитайте (по модулю) величину энергии стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП), если параметр расщепления (Δ_0) равен 215 кДж/моль, а энергия спаривания электронов равна 250 кДж/моль.

4) Рассчитайте величину спиновой составляющей эффективного магнитного момента ($\mu_{\text{эфф.}}$) комплекса.

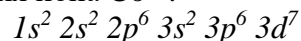
5) Изобразите возможные изомеры для $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$.

6) Приведите пример комплексного октаэдрического иона, для которого возможно образование *цис*- и *транс*- изомеров. Изобразите эти изомеры.

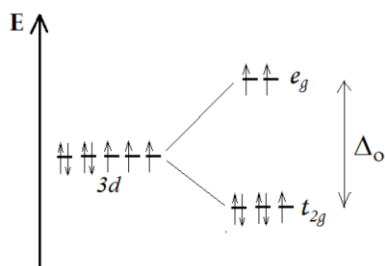
(15 баллов)

Решение.

1) Полная электронная конфигурация иона Co^{2+} :



2) Распределение электронов по d -орбиталям центрального иона в $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$ с позиций ТКП:

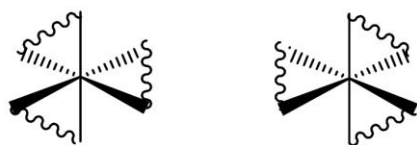


Образуется высокоспиновый комплекс, $t_{2g}^3 e_g^2$, т.к. $\Delta_o < P$.

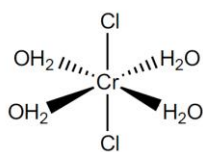
$$3) |\text{ЭСКП}| = |5 \cdot (-\frac{2}{5} \Delta_o) + 2 \cdot \frac{3}{5} \Delta_o| = \frac{4}{5} \Delta_o = \frac{4 \cdot 215}{5} = 172 \text{ кДж/моль}$$

$$4) \mu_{\text{эфф}} = \sqrt{n \cdot (n+2)} = \sqrt{3 \cdot (3+2)} = 3.87 \text{ м.Б.}$$

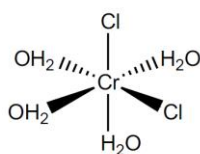
5) Для комплексного аниона $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$ существуют два оптических изомера:



6) $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ или $[\text{MA}_2\text{B}_4]$



транс-



цис-

1) 2 балла, 2) 3 балла, 3) 3 балла, 4) 2 балла, 5) 2 балл, 6) 3 балла