

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

Химический факультет

**Универсиада «Ломоносов»**

**Заключительный этап**

**2022-2023 учебный год**

**«ХИМИЯ»**

Решения и критерии оценивания

9 апреля 2023

**Задание №1. Равновесное испарение**

Рассмотрим процесс равновесного испарения жидкого 1,4-диоксана.

Зависимость давления насыщенного пара (в мм рт. ст.) над жидким диоксаном от температуры имеет вид:

$$\ln(p) = 18.1112 - \frac{4299.01}{T}$$

1. Определите нормальную точку кипения, а также величины  $\Delta U^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta F^\circ$  и  $\Delta G^\circ$  испарения диоксана при этой температуре.

Указание: можно пренебречь мольным объемом жидкости, пар – идеальный газ.

Расчет нормальной точки кипения:

$$T = 4299.01 / (18.1112 - \ln(760)) = 374.55 \text{ K}$$

$$T_{\text{н.т.к.}} = \underline{374.55} \text{ K (2 балла)}$$

Проведите необходимые расчеты:

Из сопоставления зависимости с выражением

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{\text{ф.н.}}}{RT} + \text{const}$$

получаем

$$\Delta H^\circ_{\text{исп}} = 8.314 \cdot 4299.01 = 35742 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1} = 35.74 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1};$$

$$\Delta S^\circ_{\text{исп}} = \Delta H^\circ_{\text{исп}} / T = 95.43 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1};$$

$$\Delta G^\circ_{\text{исп}} = 0 \text{ (равновесное фазовое превращение);}$$

$$\Delta U^\circ_{\text{исп}} = \Delta H^\circ_{\text{исп}} - \Delta nRT = 35742 - 8.314 \cdot 374.55 = 32.63 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1};$$

$$\Delta F^\circ_{\text{исп}} = \Delta G^\circ_{\text{исп}} - \Delta nRT = -8.314 \cdot 374.55 = -3.11 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

$$\Delta U^\circ = \underline{32.63} \text{ кДж/моль}, \Delta H^\circ = \underline{35.74} \text{ кДж/моль}, \Delta S^\circ = \underline{95.43} \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$$

$$\Delta F^\circ = \underline{-3.11} \text{ кДж/моль}, \Delta G^\circ = \underline{0} \text{ кДж/моль}$$

(По 5 баллов за каждое значение, всего 25 баллов)

2. Можно записать:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp$$

Поскольку испарение – изобарно-изотермический процесс,  $dT = dp = 0$ . Почему изменение внутренней энергии при испарении оказывается не равным нулю?

Запись

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp$$

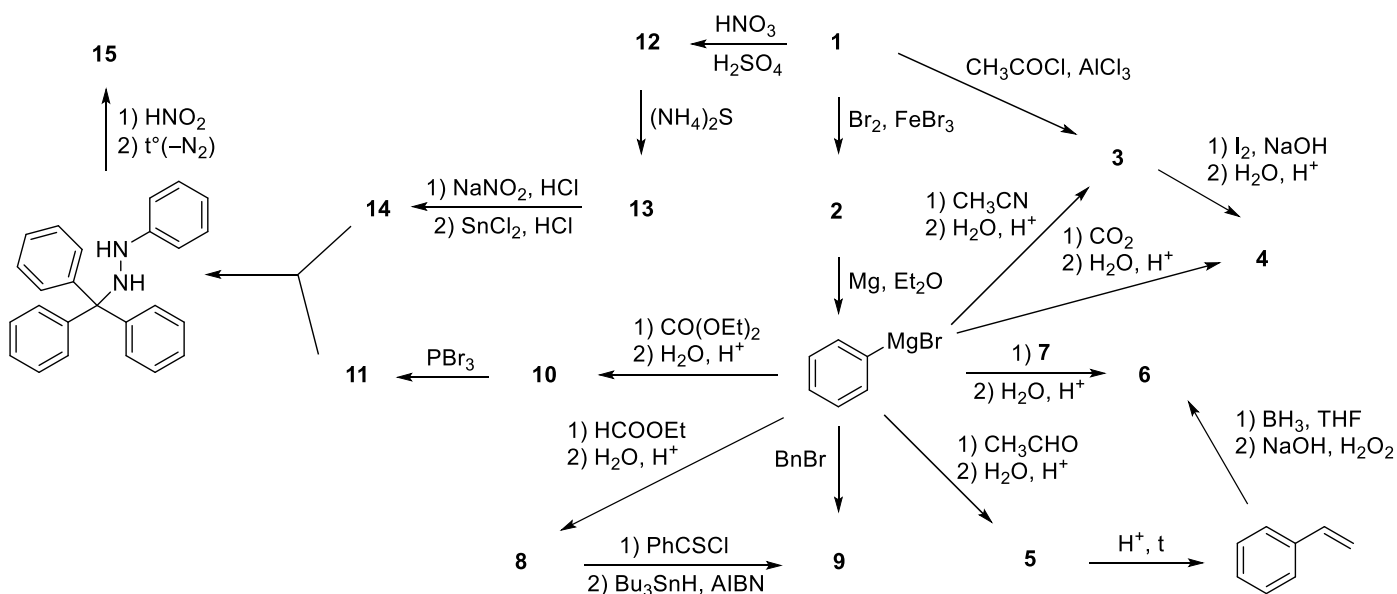
подразумевает, что внутренняя энергия является функцией двух независимых параметров:  $U(T, p)$ . Однако в соответствии с правилом Гиббса, в условиях равновесия двух фаз (жидкости и пара) у однокомпонентной системы имеется только одна степень свободы (только один независимый параметр). Поэтому в рассматриваемом случае такое выражение для внутренней энергии неприменимо.

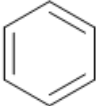
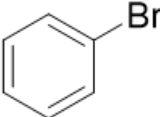
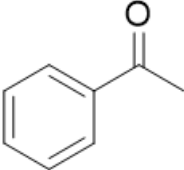
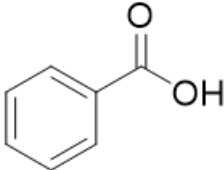
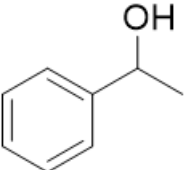
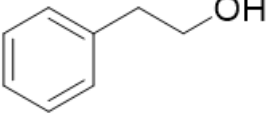

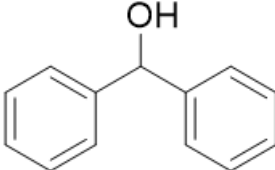
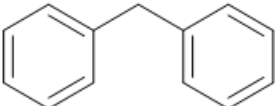
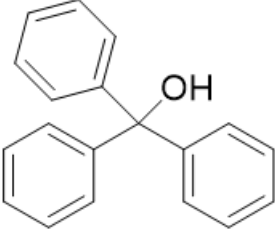
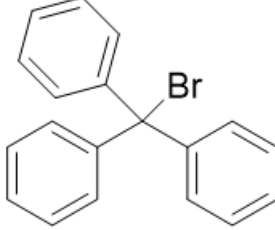
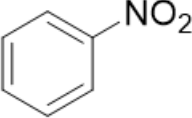
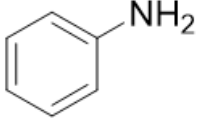
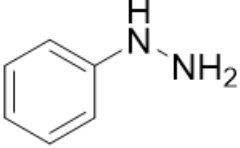
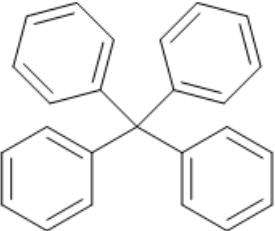
(3 балла)

(Всего за задание 30 баллов)

### Задание №2. «Ароматическая» цепочка

Приведите структурные формулы соединений 1 – 15.



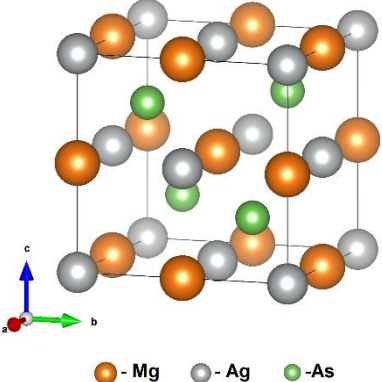
1 	2 	3 
4 	5 	6 
7 	8 	9 
10 	11 	12 
13 	14 	15 

(По 2 балла за каждое соединение, всего за задание 30 баллов)

### Задание №3. Сплавы Гейслера

Одними из самых перспективных термоэлектрических материалов сегодня являются интерметаллические соединения, относящиеся к семейству т.н. сплавов Гейслера. При этом сами сплавы подразделяют на две группы: половинные и полные сплавы Гейслера. Как правило, это тройные интерметаллиды, т.е. состоят из 3 металлов. Кристаллическая структура половинных сплавов Гейслера очень проста, она относится к структурному типу  $Mg_xAg_yAs_z$ . Структуру можно описать следующим образом: серебро и мышьяк образуют ковалентно связанный каркас по типу цинковой обманки (структурный тип сфалерита  $ZnS$ ), а магний достраивает подрешетку серебра таким образом, что они вместе формируют структуру каменной соли  $NaCl$ .

1. Изобразите элементарную ячейку половинного сплава Гейслера и установите точный состав  $Mg_xAg_yAs_z$ . Рассчитайте число формульных единиц.



(3 балла)

Состав: $MgAgAs$ (1 балл)
Число формульных единиц: 4 (1 балл)

Интересной особенностью половинных сплавов Гейслера является зависимость характера проводимости от общего количества всех валентных электронов (КВЭ) в соединении. Так, при КВЭ = 18 соединение является полупроводником, а при отклонении от этого значения возникают металлические свойства.

2. Комбинации каких элементов приведут к получению полупроводниковых половинных сплавов Гейслера?

А) Ti, Ni, Sn (1 балл)	Б) Nb, Co, Sb	В) Ta, Ni, Sn	Г) Nb, Fe, Sb (1 балл)
------------------------	---------------	---------------	------------------------

18 электронный половинный сплав Гейслера **X**, содержащий 2 переходных металла и 1 непереходный, был растворен в концентрированной серной кислоте при нагревании. В результате реакции образовался белый осадок **A** и цветной раствор **B**.

Осадок **A** отделили и прокалили в тигле. Полученное вещество **B** не растворяется в растворах кислот и щелочей. **B** смешали с углем и подвергли хлорированию при высокой температуре, в результате чего образовалась дымящая жидкость **Г**, которую аккуратно влили в концентрированную соляную кислоту (раствор **Д**). При пропускании через раствор

Д сероводорода выпадает желтый осадок соединения Е, которое используют в качестве краски, имитирующей позолоту. Е растворяется в избытке сульфида натрия.

В раствор Б поместили гранулы цинка (сосуд не закрывали клапаном Бунзена, реакция протекала на воздухе). Через некоторое время в раствор прибавили избыток концентрированного раствора NaOH. В результате реакции выпал грязно-зеленый осадок Ж, а раствор окрасился в синий цвет, вызванный наличием З. Рассчитанный магнитный момент на атоме переходного металла в З составил 3.87 мБ. Осадок Ж растворяется в разбавленной соляной кислоте с образованием зеленого раствора И, который со временем синеет на воздухе.

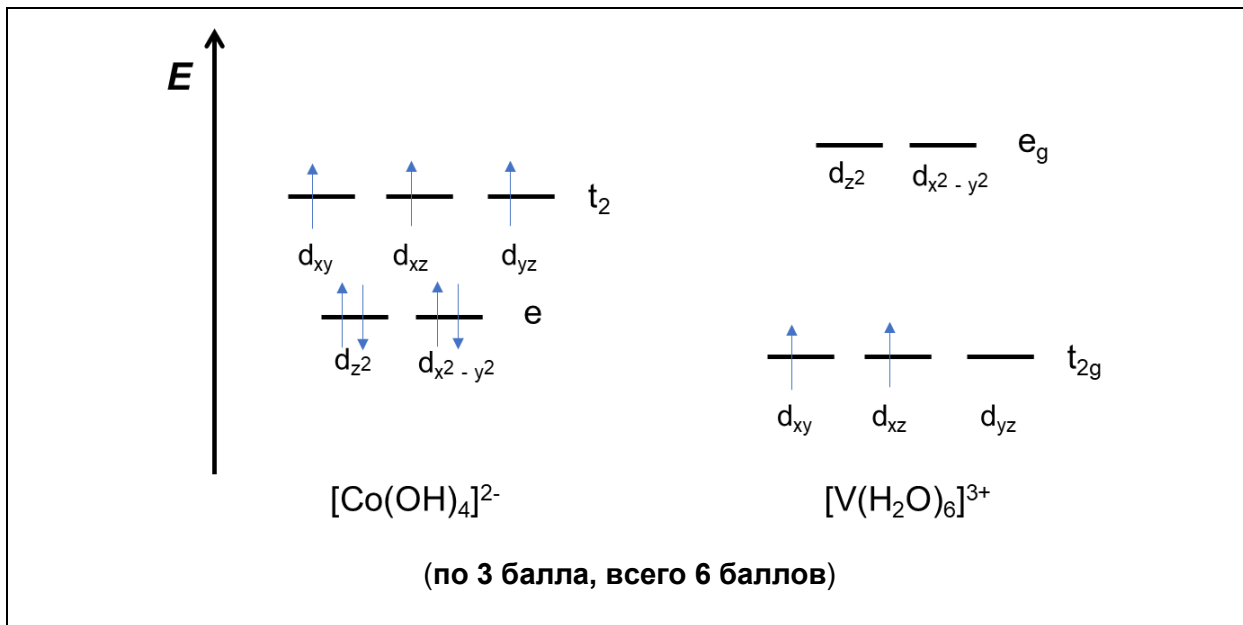
3. Определите неизвестные вещества и напишите уравнения всех упомянутых реакций.

Х	VCoSn	А	$\beta\text{-SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Б	$\text{VOSO}_4 + \text{CoSO}_4$	В	$\text{SnO}_2$
Г	$\text{SnCl}_4$	Д	$\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$
Е	$\text{SnS}_2$	Ж	$\text{V}(\text{OH})_3$
З	$\text{Na}_2[\text{Co}(\text{OH})_4]$	И	$\text{VCl}_3$ (по 0.5 балла за каждое соединение, всего 5 баллов)

Уравнения реакций:

1 $\text{VCoSn} + 7\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.) + $(n-7)\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^\circ} \text{VOSO}_4 + \text{CoSO}_4 + \beta\text{-SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \downarrow + 5\text{SO}_2$
2 $\beta\text{-SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^\circ} \text{SnO}_2 + n\text{H}_2\text{O}$
3 $\text{SnO}_2 + 2\text{C} + 2\text{Cl}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{SnCl}_4 + 2\text{CO}$
4 $\text{SnCl}_4 + 2\text{HCl}$ (конц.) = $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$
5 $\text{H}_2[\text{SnCl}_6] + 2\text{H}_2\text{S} = \text{SnS}_2 \downarrow + 6\text{HCl}$
6 $\text{SnS}_2 + \text{Na}_2\text{S} = \text{Na}_2\text{SnS}_3$
7 $2\text{VOSO}_4 + \text{Zn} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{V}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{ZnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
8 $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{CoSO}_4 + 10\text{NaOH}$ (конц.) = $2\text{V}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{Na}_2[\text{Co}(\text{OH})_4] + 4\text{Na}_2\text{SO}_4$
9 $\text{V}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} = \text{VCl}_3$ ( $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ) + $3\text{H}_2\text{O}$
10 $4\text{VCl}_3 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{VOCl}_2 + 4\text{HCl}$ (по 1 баллу за каждую реакцию, всего 10 баллов)

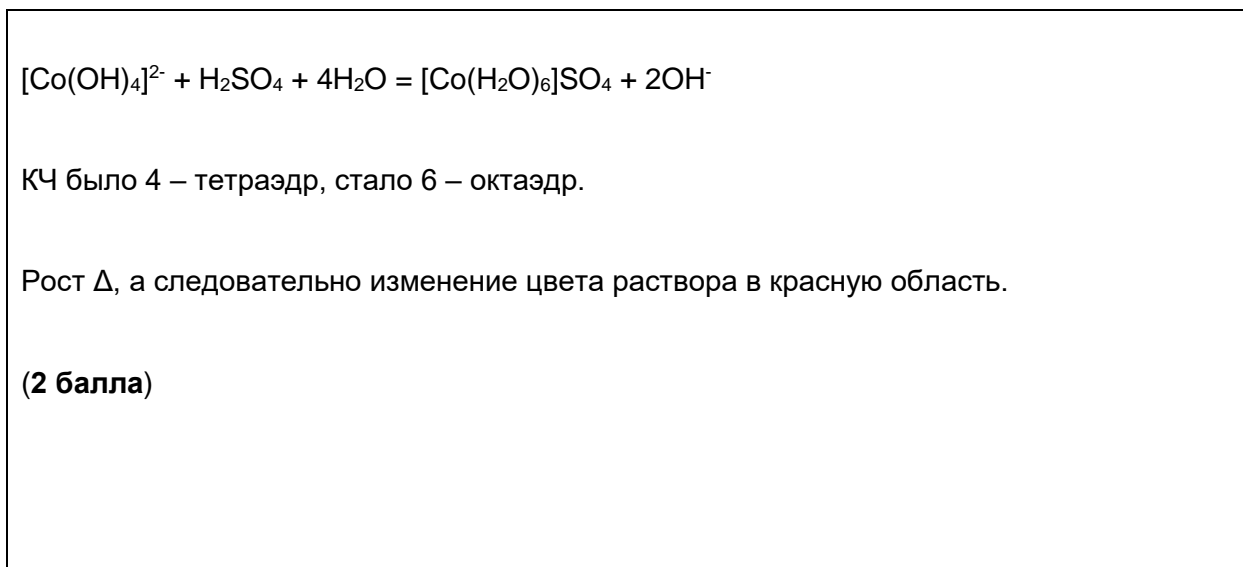
4. С позиций теории кристаллического поля (ТКП) изобразите расщепление *d*-орбиталей переходных металлов в комплексных частицах в соединениях **З** и **И**. Подпишите энергетические уровни, каждую орбиталь и расположите на них электроны.



5. Рассчитайте значение энергии стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) в единицах энергии расщепления  $\Delta$  в комплексных частицах в соединениях **З** и **И**.

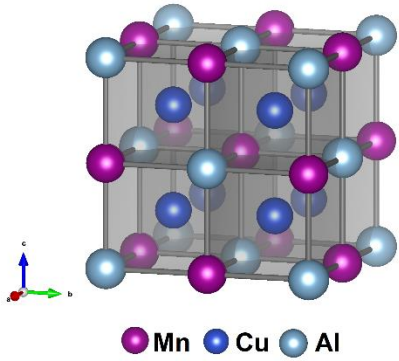
<p>ЭСКП <b>З</b>:</p> <p style="text-align: center;"><math>6/5\Delta_t</math> (1 балл)</p>	<p>ЭСКП <b>И</b>:</p> <p style="text-align: center;"><math>4/5\Delta_o</math> (1 балл)</p>
--	--

6. Как изменятся цвет раствор и координационное окружение переходного металла в **З** при добавлении разбавленного раствора серной кислоты? При объяснении используйте ТКП.



Полные сплавы Гейслера также имеют несложное кристаллическое строение – структурный тип  $Cu_xMn_yAl_z$ . В нем атомы марганца и алюминия формируют структуру каменной соли, а медь заселяет все кубические пустоты.

7. Изобразите элементарную ячейку полного сплава Гейслера и установите точный состав  $Cu_xMn_yAl_z$ . Рассчитайте число формульных единиц.



● Mn ● Cu ● Al

(3 балла)

---

Состав:  $Cu_2MnAl$  (1 балл)

---

Число формульных единиц: 4 (1 балл)

Теоретическая плотность полного сплава Гейслера  $\Upsilon$ , состоящего из алюминия, ванадия и железа равна  $6.57 \text{ г/см}^3$ , а параметр элементарной ячейки  $5.77 \text{ \AA}$ .

8. Установите состав  $\Upsilon$ .

Проведите необходимые расчеты:

$$M = d \cdot V_{\text{э.я.}} \cdot N_A / Z = 6.57 \cdot (5.77 \cdot 10^{-8})^3 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} / 4 = 189.9 \text{ г/моль}$$

Формула сплава:  $Fe_2VAl$  (3 балла)

(Всего за задание 40 баллов)