

Универсиада «Ломоносов» по химии 2023-2024 учебного года
Решения и критерии оценивания заданий отборочного тура

1. Вещество А претерпевает разложение по двум параллельным реакциям с константами скорости k_1 и k_2 . Найдите разность энергий активации этих реакций, если при 10°C отношение $k_1/k_2 = 10$, а при 40°C $k_1/k_2 = 0.1$. **(10 баллов)**

Решение. Константы скорости реакций:

$$k_1 = A_1 \exp(-E_1/RT) \text{ и } k_2 = A_2 \exp(-E_2/RT).$$

Прологарифмируем:

$$\ln k_1 = \ln A_1 - E_1/RT \text{ и } \ln k_2 = \ln A_2 - E_2/RT.$$

Выразим разность логарифмов константы скорости первой реакции при двух температурах:

$$\begin{aligned} \ln k_1(T_1) - \ln k_1(T_2) &= \frac{E_1}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \ln(10k_2(T_1)) - \ln(0.1k_2(T_2)) = \ln \frac{100k_2(T_1)}{k_2(T_2)} = \\ &= \ln 100 + \ln \frac{k_2(T_1)}{k_2(T_2)} \end{aligned}$$

В свою очередь, для второй реакции

$$\begin{aligned} \ln k_2(T_1) - \ln k_2(T_2) &= \frac{E_2}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \\ \frac{E_1}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) &= \ln 100 + \frac{E_2}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \\ \frac{E_2 - E_1}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) &= \ln 100. \text{ (8 баллов)} \\ T_1 &= 283 \text{ К, } T_2 = 313 \text{ К.} \end{aligned}$$

$$E_2 - E_1 = 113.0 \text{ кДж/моль. (2 балла)}$$

Ответ: $E_2 - E_1 = 113$ кДж/моль. (за размерность просто в Дж без деления на моль снимался 1 балл)

2. При кулонометрическом определении $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ к аликвоте 5.00 мл добавили 50 мл раствора KI и оттитровали, затратив 4 мин 20 с при силе тока 30 мА. Запишите уравнения реакций титрования и генерации титранта. Определите массу тиосульфата в 100.0 мл раствора. Найдите молярную концентрацию раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. **(10 баллов)**

Решение. 1) Реакция титрования: $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (1 балл)

2) Реакция генерации титранта: $2\text{I}^- - 2e \rightarrow \text{I}_2$ (1 балл)

3) Масса тиосульфата натрия ($M = 158.10$) в 5.00 мл раствора:

$$m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = I \cdot t \cdot M / (n \cdot F) = 30 \cdot 10^{-3} \cdot (4 \cdot 60 + 20) \cdot 158.10 / (1 \cdot 96485) = 0.01278 \text{ (г). (4 балла)}$$

Следовательно, масса тиосульфата в 100.0 мл раствора:

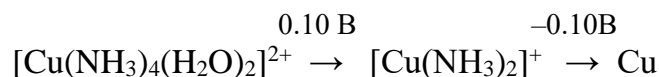
$$m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.01278 \cdot 20 = 0.2556 \text{ (г). (2 балла)}$$

Молярная концентрация раствора тиосульфата натрия:

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.2556 \cdot 10 / 158.1 = 0.01617 \text{ (моль/л). (2 балла)}$$

Ответ: 0.2556 г, 0.01617 моль/л.

3. Определите, будет ли протекать реакция взаимодействия меди с кислородом воздуха с образованием $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ в водном растворе в среде $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в стандартных условиях ($\text{pH} = 14$), если $E^\circ(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0.40 \text{ В}$ и



а) Рассчитайте $E^\circ([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}/\text{Cu})$.

б) Запишите уравнение реакции.

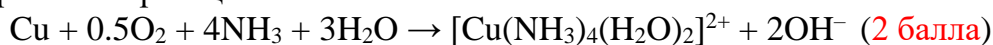
в) Определите $\Delta_r G^\circ_{298}$ реакции окисления меди в присутствии NH_3 в стандартных условиях.

г) Определите, как изменяется pH среды в процессе окисления меди в аммиачном растворе, ответ обоснуйте. **(10 баллов)**

Решение.

а) $E^\circ([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}/\text{Cu}) = 0.5(1 \cdot E^\circ_1 + 1 \cdot E^\circ_2) = 0.5(0.1 + (-0.1)) = 0 \text{ В}$. **(2 балла)**

б) Уравнение реакции:



в) $\Delta_r G^\circ_{298} = -nFE^\circ = -2 \cdot (0.4 - 0) \cdot 96485 = -77200 \text{ Дж} = -77.2 \text{ кДж}$. **(4 балла)**

Окисление меди возможно.

г) В процессе реакции растет концентрация ионов OH^- , что означает увеличение pH среды. **(2 балла)**

4. а) Запишите полную электронную конфигурацию иона Co^{2+} .

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

в) Рассчитайте величину энергии стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП), если параметр расщепления Δ_o равен 215 кДж/моль, а энергия спаривания электронов составляет 250 кДж/моль.

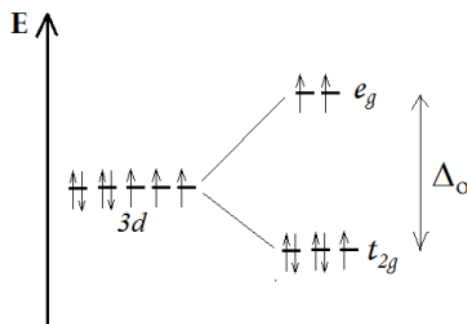
г) Рассчитайте величину эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}}$.

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

е) 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+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7$ **(2 балла)**

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



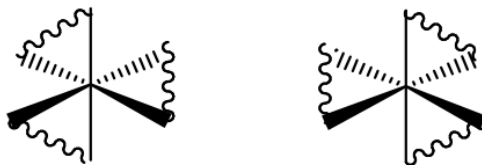
(3 балла)

Образуется высокоспиновый комплекс $t_{2g}^5 e_g^2$, так как $\Delta_o < P$.

3) ЭСКП = $15 \cdot (-2/5 \Delta_o) + 2 \cdot 3/5 \Delta_o = 4/5 \Delta_o = 4 \cdot 215/5 = 172 \text{ кДж/моль}$. **(3 балла)**

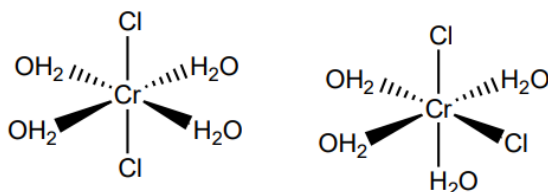
4) $\mu_{\text{эфф}} = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{3(3+2)} = 3.87 \text{ м.Б. (2 балла)}$

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



(3 балла)

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



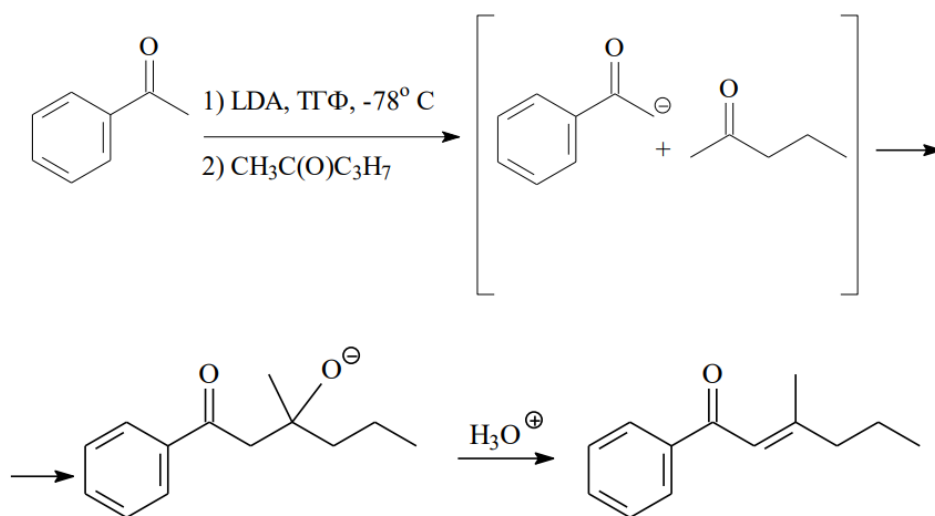
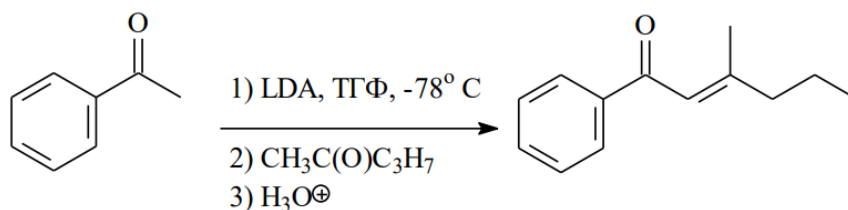
транс-

цис-

(2 балла)

5. Осуществите направленную альдольно-кетоновую конденсацию ацетофенона и пентанона-2 таким образом, чтобы ацетофенон выступил в роли метиленовой компоненты. (10 баллов)

Решение.



(5 баллов за условия и 5 баллов за продукт, наличие в условиях просто V^- или OH^- оценивалось в 0 баллов)

6. Для молекулы O_2 в основном электронном и колебательном состоянии (вращательная постоянная $B = 1.45 \text{ см}^{-1}$) определите:

а) при какой температуре вращательный уровень с $J = 10$ имеет наибольшую заселенность среди всех вращательных уровней;

б) при какой температуре заселенность этого уровня достигает максимума.

(15 баллов)

Решение. Заселенность вращательного уровня с квантовым числом J двухатомной молекулы с вращательной постоянной B и числом симметрии σ при температуре T имеет вид:

$$\frac{N_J}{N} = \frac{g_J e^{-\frac{E_J}{kT}}}{Q_{\text{вр}}} = \frac{(2J+1) e^{-\frac{hcBJ(J+1)}{kT}} hcB\sigma}{kT}$$

а) Чтобы найти температуру, при которой заселенность уровня с данным J является наибольшей среди всех вращательных уровней, продифференцируем это выражение по J и приравняем к нулю:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \frac{N_J}{N}}{\partial J} \right)_T &= \frac{hcB\sigma}{kT} \cdot \frac{\partial}{\partial J} \left((2J+1) e^{-\frac{hcBJ(J+1)}{kT}} \right) = 0 \\ 2e^{-hcBJ(J+1)} + (2J+1) \cdot e^{-\frac{hcBJ(J+1)}{kT}} \cdot \left(-\frac{hcB(2J+1)}{kT} \right) &= 0 \\ e^{-\frac{hcBJ(J+1)}{kT}} \left(2 - (2J+1)^2 \cdot \frac{hcB}{kT} \right) &= 0 \\ 2 - (2J+1)^2 \cdot \frac{hcB}{kT} &= 0 \\ (2J+1)^2 &= \frac{2kT}{hcB} \end{aligned}$$

$$T = \frac{(2J+1)^2}{2k} \cdot hcB = 212 \cdot 1.438 \cdot 1.45 / 2 = 459.8 \text{ К. (10 баллов)}$$

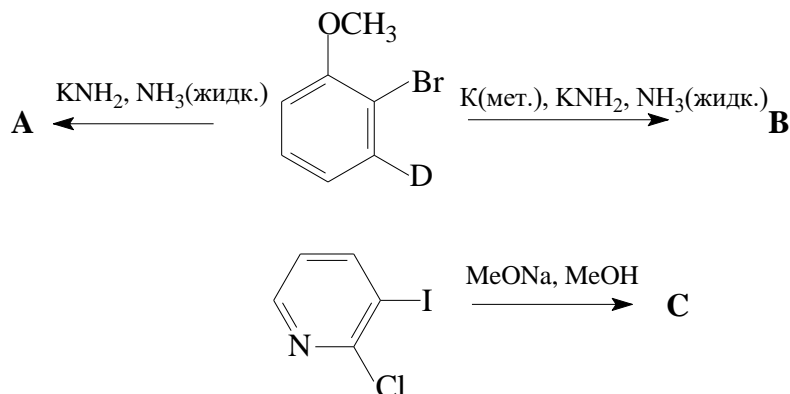
б) Чтобы найти температуру, при которой заселенность данного уровня достигнет максимума, продифференцируем выражение для заселенности уровня по T и приравняем производную к нулю:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \frac{N_J}{N}}{\partial T} \right)_J &= \frac{(2J+1)hcB\sigma J(J+1)}{k} \cdot \left[\left(-\frac{1}{T^2} \right) e^{-\frac{hcBJ(J+1)}{kT}} + \frac{1}{T} \cdot e^{-\frac{hcBJ(J+1)}{kT}} \cdot \frac{1}{T^2} \cdot \frac{hcBJ(J+1)}{kT} \right] = \\ &= \frac{(2J+1)hcB\sigma}{k} \cdot e^{-\frac{hcBJ(J+1)}{kT}} \left(-\frac{1}{T^2} + \frac{1}{T^3} \cdot \frac{hcBJ(J+1)}{k} \right) = 0. \\ \frac{1}{T^2} &= \frac{1}{T^3} \cdot \frac{hcBJ(J+1)}{k}, \\ kT &= hcBJ(J+1), \end{aligned}$$

$$T = (hc/k) \cdot B \cdot J(J+1) = 1.438 \cdot 1.45 \cdot 10 \cdot 11 = 229.4 \text{ К. (5 баллов)}$$

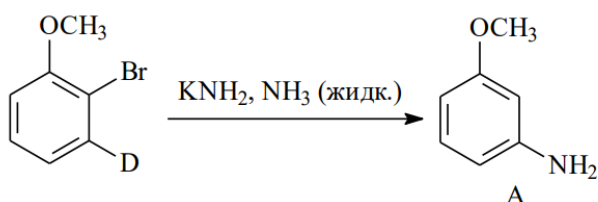
Ответ: а) 459.8 К; б) 229.4 К.

7. Приведите строение соединений А – С, образующихся в результате следующих превращений:



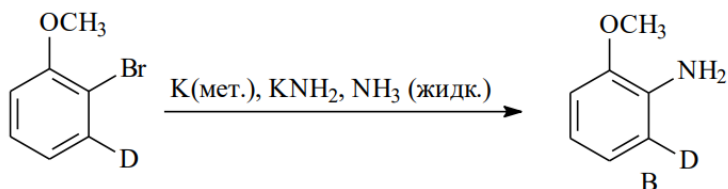
(15 баллов)

Решение. 1) Ариновый механизм:



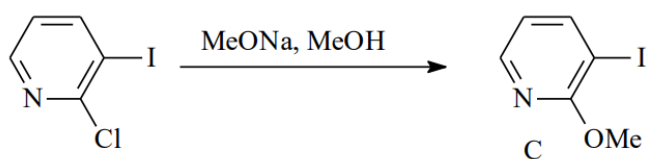
(5 баллов)

2) Радикальный механизм:



(5 баллов)

3) Механизм присоединения-отщепления:



(5 баллов)

8. Значение pK_a молочной кислоты $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ при 35°C равно 3.97. Рассчитайте степень диссоциации кислоты и pH 0.05 М раствора кислоты. Определите температуру замерзания и осмотическое давление этого раствора. Примите, что в рассматриваемом интервале температур значение K_a постоянно, а коэффициенты активности ионов равны единице. (15 баллов)

Решение. Значение константы диссоциации молочной кислоты:

$$K_a = 10^{-pK_a} = 10^{-3.97} = 1.072 \cdot 10^{-4}. \quad (1 \text{ балл})$$

Закон разведения Оствальда:

$$K_a = \alpha^2 c / (1 - \alpha).$$

Отсюда получаем квадратное уравнение относительно α :

$$\alpha^2 c + \alpha K_a - K_a = 0.$$

$$\alpha = 0.045. \quad (3 \text{ балла})$$

$$\text{pH} = -\lg(\alpha c) = 2.645. \quad (3 \text{ балла})$$

Изотонический коэффициент:

$$i = 1 + \alpha(v - 1) = 1 + 0.045(2 - 1) = 1.045. \quad (2 \text{ балла})$$

Понижение температуры замерзания раствора кислоты по сравнению с водой (криоскопическая постоянная воды $K_k = 1.86 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$):

$$\Delta T_{\text{зам.}} = i K_k m \sim i K_k c = 1.045 \cdot 1.86 \cdot 0.05 = 0.097.$$

$$T_{\text{зам.}} = -0.097^\circ\text{C}. \quad (3 \text{ балла})$$

Осмотическое давление:

$$\pi = icRT = 1.045 \cdot 0.05 \cdot 0.082 \cdot 308 = 1.32 \text{ атм.} \quad (3 \text{ балла})$$

Ответ: 0.045; 2.645; 273.053°C; 1.32 атм.